

534,232

Rec'd PCT/PTO 06 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

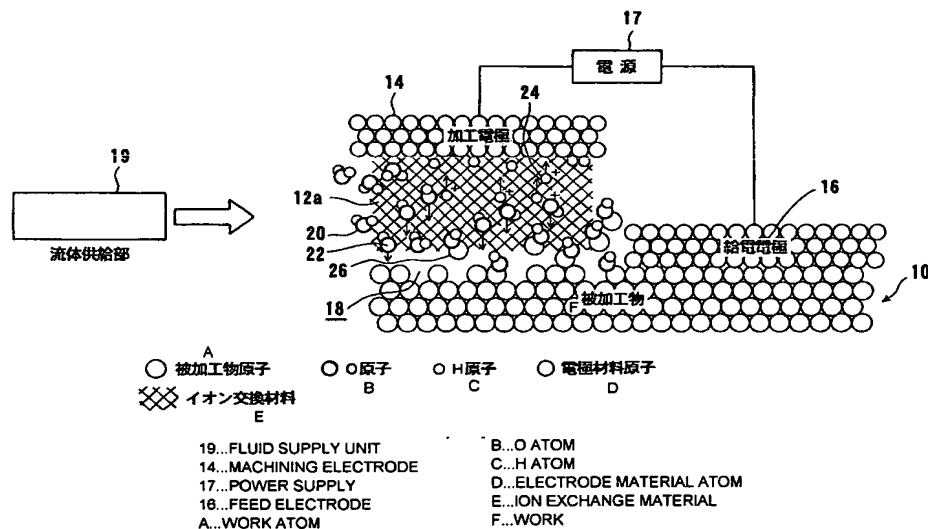
(10) 国際公開番号
WO 2004/041467 A1

- (51) 国際特許分類: B23H 3/02, 5/08 144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009145
- (22) 国際出願日: 2003年7月18日 (18.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-325901 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
特願2002-337232 2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願2003-46491 2003年2月24日 (24.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島 巖貴 (KO-BATA, Itsuki) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所 内 Tokyo (JP). 桑川 正行 (KUMEKAWA, Masayuki) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所 内 Tokyo (JP). 鍋谷 治 (NABEYA, Osamu) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所 内 Tokyo (JP). 芹川 ロベルト 正浩 (SERIKAWA, Roberto Massahiro) [BR/JP]; 〒251-8502 神奈川県 藤沢市 本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社 荏原総合研究所 内 Kanagawa (JP). 斎藤 孝行 (SAITO, Takayuki) [JP/JP]; 〒251-8502 神奈川県 藤沢

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL MACHINING DEVICE AND ELECTROCHEMICAL MACHINING METHOD

(54) 発明の名称: 電解加工装置及び電解加工方法



(57) Abstract: An electrochemical machining method and an electrochemical machining device, capable of restricting a change in the electrical conductivity of a fluid due to a contaminant such as a product made by electrochemical machining and maintaining a good flattening action. The electrochemical machining device comprises a machining electrode (42) freely accessible to a substrate (W), a feed electrode (44) for feeding electricity to the substrate (W), a retaining unit (22) for retaining the substrate (W), a power supply (26) for applying voltage between the machining electrode (42) and the feed electrode (44), a fluid supply unit (50) for supplying a fluid to between the substrate (W) and at least one of the machining electrode (42) and the feed electrode (44), a sensor (80) for measuring the electrical conductivity of a fluid, and a control unit (84) for changing machining conditions based on the conductivity measured by the sensor (80).

(57) 要約: 本発明は、電解加工により生じた加工生成物などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑え、良好な平坦化作用を維持することができる電解加工方法及び装置を提供することを目的とする。本発明の電解加工装置は、基板 (W) に近接自在な加工電極 (42) と、

[続葉有]

WO 2004/041467 A1

明 細 書

電解加工装置及び電解加工方法

技術分野

本発明は、電解加工装置及び電解加工方法に係り、特に半導体ウェハ等の基板の表面に形成された導電性材料を加工したり、基板の表面に付着した不純物を除去したりするために使用される電解加工装置及び電解加工方法に関する。

本発明の電解加工装置及び電解加工方法は、真空機器や高圧機器等の高精度の表面仕上げが要求される金属部を加工したり、これらの被加工物の表面に付着した不純物を除去したりするためにも使用される。

背景技術

近年、半導体ウェハ等の基板上に回路を形成するための配線材料として、アルミニウム又はアルミニウム合金に代えて、電気抵抗率が低くエレクトロマイグレーション耐性が高い銅（Cu）を用いる動きが顕著になっている。この種の銅配線は、基板の表面に設けた微細凹みの内部に銅を埋め込むことによって一般に形成される。この銅配線を形成する方法としては、化学気相成長法（CVD: Chemical Vapor Deposition）、スパッタリング及びめっきといった手法があるが、いずれにしても、基板のほぼ全表面に銅を成膜して、化学機械的研磨（CMP: Chemical Mechanical Polishing）などにより不要の銅を除去するようにしている。

図1A乃至図1Cは、この種の銅配線基板Wの一製造例を工程順に示す。図1Aに示すように、半導体素子が形成された半導体基材1上の導電層1aの上にSiO₂からなる酸化膜やlow-k材膜などの絶縁膜2が堆積され、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール3と配線溝4が形成される。これらの上にTa₂N₅等からなるバリア膜5、更にその上に電解めっきの給電層としてスパッタリングやCVD等によりシード層7が形成される。

そして、基板Wの表面に銅めっきを施すことで、図1Bに示すように、半導体基材1のコンタクトホール3及び配線溝4内に銅を充填するとともに、絶縁膜2

上に銅膜 6 を堆積する。その後、化学機械的研磨 (CMP) などにより、絶縁膜 2 上の銅膜 6 及びバリア膜 5 を除去して、コンタクトホール 3 及び配線溝 4 に充填させた銅膜 6 の表面と絶縁膜 2 の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図 1 C に示すように銅膜 6 からなる配線が形成される。

最近ではあらゆる機器の構成要素において微細化かつ高精度化が進み、サブミクロン領域での物作りが一般的となるにつれて、加工法自体が材料の特性に与える影響は益々大きくなっている。このような状況下においては、従来の機械加工のように、工具が被加工物を物理的に破壊しながら除去していく加工方法では、加工によって被加工物に多くの欠陥を生み出してしまうため、被加工物の特性が劣化してしまう。したがって、いかに材料の特性を損なうことなく加工を行うことができるかが問題となってくる。

この問題を解決する手段として開発された特殊加工法に、化学研磨や電解加工、電解研磨がある。これらの加工方法は、従来の物理的な加工とは対照的に、化学的溶解反応を起こすことによって、除去加工等を行うものである。したがって、塑性変形による加工変質層や転位等の欠陥は発生せず、上述の材料の特性を損なわずに加工を行うといった課題が達成される (例えば、特開 2000-246194 号公報及び特開 2001-20099 号公報等参照)。

図 2 は、従来の電解加工方法を示す模式図である。図 2 に示すように、電源 30 に接続される陽極 32 と陰極 34 の表面にそれぞれイオン交換体 36, 38 を取り付け、これらの電極 32, 34 と被加工物 (例えば銅膜) 40 との間に純水や超純水などの流体 42 を供給する。そして、電極 32, 34 の表面に取り付けたイオン交換体 36, 38 に被加工物 40 を接触又は近接させ、陽極 32 と陰極 34 の間に電源 30 を介して電圧を印加する。流体 42 中の水分子はイオン交換体 36, 38 により水酸化物イオンと水素イオンに解離され、例えば生成された水酸化物イオンが被加工物 40 の表面に供給される。これにより、被加工物 40 近傍の水酸化物イオンの濃度が高まり、被加工物 40 の原子と水酸化物イオンとが反応して被加工物 40 の表面層の除去加工が行われる。このように、イオン交換体 36, 38 は、流体 42 中の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒作用を有すると考えられている。

ここで、イオン交換体を用いた電解加工においては、特に、供給する流体の電気伝導度の変化が被加工物の表面の平坦性に影響を与える。これは、被加工物の凹部と凸部における電気抵抗の差により、被加工物の表面の微小な凹凸の平坦化作用が生じるためである。すなわち、純水や超純水を用いた場合には、純水や超純水の電気伝導度が非常に小さいため、図3に示すように、被加工物40の凹部42と加工電極50との間の電気抵抗と、被加工物40の凸部44と加工電極50との間の電気抵抗との差が大きくなる。このため、加工が良好に行われているときには、加工電極50に近い凸部44と加工電極50との間の通電が、電気抵抗の大きい凹部42と加工電極50との間の通電よりも優先され、凸部44付近に加工に供するイオンが供給される。したがって、被加工物40の凸部44が選択的に電解加工され、この結果、凹部42と凸部44との間の段差が解消され、被加工物40の表面の平坦性が得られる。

しかしながら、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の屑、金属イオン（例えば銅イオン）、添加剤などの汚染物によって流体の電気伝導度は常に変化している。また、これらの汚染物が被加工物40の凹部42に溜まることにより、この凹部42内の流体の電気伝導度が高まり、凹部42においても電解加工が行われてしまうことがある。この場合には、凹部42及び凸部44の双方において同時に電解加工が行われ、凹部42と凸部44との間の段差の解消が行われず、上述した平坦化特性が得られない。

一方、被加工物の表面を平坦化して表面仕上げを施す技術として、研削加工、ラップ加工、ホーニング加工、超仕上げ加工などの加工方法が知られている。これらの加工方法は、被加工物または研削砥石などを高速で回転させて被加工物を少しずつ削っていく機械的な加工方法であり、ミクロン単位の表面仕上げが可能である。このような加工方法は、精度の高い表面仕上げが必要とされる金属を加工する場合に広く用いられ、特に、内燃エンジンのピストン、真空機器や高圧機器のガスケット部、パルプノズルやプラグシートなど、被加工物同士が接触する面で高いシール性を維持する必要がある部分の加工に使用されている。

被加工物に更に鏡面光沢仕上げが要求される場合には、研磨液を用いたバフ研磨が用いられる。バフ研磨では、やわらかい繊維で構成されたバフ布に研磨液に

含まれているシリカ、アルミナ、ダイヤモンド微粒子等を付着させ、このバフ布を回転運動させつつ被加工物に接触させることによって被加工物が研磨され、被加工物に鏡面光沢仕上げが施される。

しかしながら、これらの加工方法では、被加工物に機械的な力を加えるため、被加工物に多くの欠陥を生み出し、被加工物の特性が失われる場合がある。例えば、アルミニウムの部材をバフ研磨によって研磨する場合においては、被加工物が柔らかいため研磨剤粒子が被加工物の表面に埋まってしまい、鏡面仕上げが得られにくい。

CMP技術は、半導体製造プロセスの成膜時に生じた層間絶縁膜の段差解消法として最初に用いられた技術である。このCMP技術は、タングステンプラグ埋め込み、ポリシリコンの研磨、シャロートレンチアイソレーション（STI）、アルミニウムや銅配線のダマシプロセス、電極用貴金属類の研磨にまで幅広く用いられている。

一般的なCMPは、半導体ウェハなどの被加工物に、シリカ、酸化セリウム等の研磨剤粒子を懸濁させたスラリーを供給しながら、該被加工物を研磨パッド（樹脂パッド）に機械的に押圧すると共に、被加工物と研磨パッドとをそれぞれ回転運動させることによって被加工物に形成されている段差を解消し、被加工物の表面を平坦化させる。

CMPでは、スラリーに含まれる薬液が被加工物である金属と錯体をつくり、研磨剤粒子が、金属のみではなくこの錯体を直接除去する効果も期待できる。研磨パッドは適当な硬さと粗さを有しており、研磨剤粒子を含んだスラリーを満遍なく被加工物に供給しながら加工表面を研磨パッドにこすりつけることで被加工物が研磨される。最近では、研磨パッド自体に研磨剤粒子を均一に埋め込み、スラリーを不要とするCMP装置も開発されている。これらの研磨パッドは、使用回数が多くなると、適切な粗さが無くなり研磨効果が失われる。そこで、この研磨パッドの適切な粗さを回復させるために、ダイヤモンド粒子等が固着されているツール（ドレッサー）で研磨パッドを機械的に引っかくことで研磨パッドの粗さを回復させている。

しかしながら、半導体産業の分野では、近年のデバイスの高集積化に伴い、機

機械的強度が極めて弱い多孔質のlow-k材膜を絶縁膜として使う傾向にある。このような機械的強度が極めて弱い絶縁膜は、CMP加工時に研磨パッドの押圧力によって容易に破壊されてしまう。

このような機械的に弱い部位を有する被加工物の微細加工、平坦化、表面仕上げ等をする加工法として電解加工がある。この加工方法は、いわゆる電気めっきの逆の反応で金属（被加工物）を加工する方法であり、従来の物理的な加工方法とは対照的に、電気化学的反応によって金属を溶解除去させるものである。したがって、電解加工では、塑性変形による加工変質層や転移等の欠陥は発生せず、材料の特性を失わずに被加工物を加工することができる。

電解加工では、リン酸、硫酸、クロム酸、硝酸、炭酸ナトリウム、その他多種多様な塩類、有機物を含んだ電解液が使用され、被加工物に陽極電位を与えることによって被加工物が溶解除去される。この電解加工では、被加工物の種類によって適切な電解液及び電解操作条件が決定され、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン等の各種金属が電解加工により加工されている。

ここで、パルス電源を用いた電解研磨により金属（被加工物）を加工するに際し、キレート剤を用いる方法が開示されている（例えば、特開2001-322036号公報参照）。一般に、スラリー（砥粒を含む研濁液）を用いたCMPでは、金属を押圧する操作が行われるために、金属の加工面に、ディッシング、エロージョン、リセス等の欠陥が発生するという問題がある。この方法によれば、このような問題を解決できるとしている。上記方法によれば、金属がキレート剤によりキレート化され、機械的強度が非常に低く、容易に除去可能なキレート膜（粘着層）が形成され、キレート膜の凸部を除去する工程を繰り返すことにより平坦化される。

また、カソード電析とアノード溶解を交互に行う電流反転法により金属表面を電解研磨する方法が開示されている（例えば、特開平7-336017号公報等参照）。この方法では、電解液としては例えば63%リン酸が用いられ、電流反転により平坦な加工表面が得られる。

前述の加工方法では、金属表面を化学機械的又は電気化学的に平坦化又は微細加工する際には何らかの薬品が使われている。そして、これらの薬品は基本的に

は環境負荷を高めるものであり、さらに、半導体デバイスのような高度の清浄度が必要とされる材料を加工する場合には、薬品によるコンタミネーションが懸念される。

最近では、環境負荷、加工される製品の汚染または作業中の危険性などを改善させた金属の電解加工方法が開発されつつある（例えば、特開 2000-52235 号公報及び特開 2001-64799 号公報等参照）。これらの電解加工方法は、純水または超純水を使用して電解加工を行う方法である。純水または超純水は電気をほとんど通さないため、この電解加工方法では、陽極となる被加工物と陰極となる加工電極との間にイオン交換体を配置して被加工物の電解加工が行われる。被加工物、イオン交換体、加工電極は、総て純水または超純水下に置かれるので、環境負荷の問題及び被加工物の汚染の問題が著しく改善される。また、被加工物である金属は、電解反応により金属イオンとして除去され、イオン交換体に保持される。このように、除去された金属イオンがイオン交換体に保持されるため、被加工物及び液体（純水または超純水）自体の汚染を更に低減させることができ、上記方法は理想の電解加工方法として考えられている。

上述したように、イオン交換体を配置した状態で超純水を供給しつつ被加工物を加工する電解加工方法によれば、被加工物の汚染が防止され、環境負荷を著しく低減させることができる。また、上記電解加工方法によれば、各種金属部品の表面に鏡面光沢を与えることができ、さらには、従来の金属機械加工仕上げ方法に必要とされる切削油、研磨剤を含むスラリー、電解液などを不要とすることができる。

また、上記超純水を用いた電解加工方法によれば、被加工物を洗浄する工程を設ける必要性がなく、作業時間の短縮、設備費の削減が可能である。さらに、従来の、リン酸、クロム酸、塩類、キレート剤、界面活性剤等の電解液を用いる電解加工方法と比較して、イオン交換体を使用する上記電解加工法では、基本的に純水または超純水が用いられるため、その取り扱いが安全かつ容易であり、環境負荷が著しく低減される。

しかしながら、イオン交換体を用いた電解加工方法では、これらのアドバンテージを有するものの、被加工物の種類や加工条件などによっては、加工した面に

ピット（微小な穴）が形成されることが判明された。このピットは、電解加工した表面に鏡面光沢ができている場合でも発生している程の肉眼で確認不可能な細孔である。すなわち、このピットは、走査型電子顕微鏡、レーザー顕微鏡、原子間力顕微鏡等で分析して初めて明らかになる細孔である。

このピットは、一般的な機械部品の表面仕上げでは、商品の見栄えに特に悪影響を与えない場合もある。しかしながら、真空機器や圧力機器など、高度の密閉度が要求されるシール面にピットが形成されると、所望の真空または圧力が得られず、さらに金属の腐食を進行させると考えられる。また、半導体デバイスにおいても、ピットが形成されると様々な悪影響を及ぼすと考えられる。

CMP工程は、一般にかなり複雑な操作が必要で、制御も複雑となり、加工時間もかなり長い。更に、CMP工程は、研磨後の基板の後洗浄を十分に行う必要があるばかりでなく、スラリーや洗浄液の廃液処理のための負荷が大きい等の課題がある。また、今後、絶縁膜も誘電率の小さいlow-k材に変わると予想され、このlow-k材は強度が弱く従来のCMPによるストレスに耐えられなくなる。したがって、基板にストレスを与えることなく、平坦化できるようにしたプロセスが望まれている。

なお、化学機械的電解研磨のように、めっきをしながらCMPで削るというプロセスも発表されているが、めっき成長面に機械加工が付加されることで、めっきの異常成長を促すことにもなり、膜質に問題を起こす可能性がある。

また、半導体装置の製造プロセスにおいて、low-k材などの脆弱な材料を加工する場合には、素材の座屈等による破壊が懸念されるため、CMP等の加工においては基板と研磨面との間に高い面圧をかけることができず、十分な研磨性能を発揮することができない。特に、最近では、基板の配線材料として銅や低誘電率の材料を使用することが望まれており、このような脆弱な材料を用いた場合には、上述の問題が顕著になる。電解加工においては、基板と加工電極との間に面圧をかける必要はないが、基板と加工電極とを接触させる際に面圧が発生して半導体デバイスを破壊する可能性がある。したがって、電解加工においても基板に高荷重がかかることを避ける必要がある。

電解加工でイオン交換体を使用する場合、イオン交換体は官能基を有し、この

官能基が電荷を有するため、加工の際に、被加工物と加工電極との間に発生する電界に応じて、加工生成物や残留生成物等が被加工物側もしくは加工電極側に引き寄せられる。例えば、電解加工の際に、被加工物と加工電極とが相対移動して、イオン交換体が被加工物と摺接すると、イオン交換体が磨耗し一部が屑となって浮遊し、この屑が電界に応じて被加工物側もしくは加工電極側に引き寄せられて被加工物または加工電極に吸着されてしまう。

また、電解加工後の表面には少量ながら加工生成物や未反応の残留金属等の残留物が存在し、加工電極と給電電極が被加工物に対向する位置に配置されている場合においては、加工電極及び給電電極と被加工物との間に細かい残留物が介在して、加工電極と給電電極の両方が被加工物に接することが困難になり、加工が進まず残留量が多くなる傾向がある。

このような従来の電解加工において、加工生成物や未反応の残留金属等の付着物や残留物が被加工物に吸着される、これらの付着物や残留物は汚染物質となり、製品（被加工物）の信頼性を低下させてしまうおそれがある。特に、半導体装置にあつては、これらの残留物が配線間の短絡等に繋がり、デバイスの信頼性に影響する。

発明の開示

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、電解加工により生じた加工生成物などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑え、良好な平坦化特性を維持することができる電解加工装置及び電解加工方法を提供することを第1の目的とする。

本発明は、薬液を使用することなく電解加工を行うことができ、さらには、被加工物の不良品化を招くと考えられるピットの発生を効果的に防止することができる電解加工装置及び電解加工方法を提供することを第2の目的とする。

本発明は、加工後の加工表面の残留物や付着物を極力少なくできるようにした電解加工方法及び電解加工装置を提供することを第3の目的とする。

上記目的を達成するために、本発明の電解加工装置は、被加工物に近接自在な加工電極と、上記被加工物に給電する給電電極と、上記被加工物を保持する保持

部と、上記加工電極と上記給電電極との間に電圧を印加する電源と、上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給する流体供給部と、上記流体の電気伝導度を測定するセンサと、上記センサにより測定された電気伝導度に基づいて加工条件を変更する制御部とを備えたことを特徴とする。ここで、上記制御部による加工条件の変更は、上記被加工物の電解加工中又は電解加工後のいずれに行ってもよい。

本発明の電解加工方法は、被加工物を加工電極に接触又は近接させ、上記加工電極と上記被加工物に給電する給電電極との間に電圧を印加し、上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給し、上記流体の電気伝導度を測定し、上記測定された電気伝導度に基づいて加工条件を変更することを特徴とする。ここで、上記加工条件の変更は、上記被加工物の電解加工中又は電解加工後のいずれに行ってもよい。

本発明の好ましい一態様は、上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置したことを特徴としている。

電解加工において使用される流体の電気伝導度を制御することは、良好な平坦化特性を維持する上で重要である。本発明によれば、電解加工中又は電解加工後の加工雰囲気中における流体の電気伝導度を測定し、測定した流体の電気伝導度に基づいて加工条件を変更して、流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベル、好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の屑、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。

本発明の好ましい一態様は、上記制御部は、上記加工条件として、上記流体供給部により供給される流体（上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間に供給される流体）の流量を変更することを特徴としている。

例えば、イオン交換体が配置された被加工物と電極との間の流体の電気伝導度が増加した場合に、流体供給部から供給される流体の流量を多くすれば、イオン交換体が配置された被加工物と電極との間に滞留している汚染物を含んだ流体を

排出して、流体の電気伝導度を好ましいレベルに維持することができる。

本発明の他の電解研磨装置は、加工電極と、被加工物に給電する給電電極と、上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間に配置されるイオン交換体と、上記被加工物を保持して上記イオン交換体に接触又は近接させる保持部と、上記加工電極と上記給電電極との間に電圧を印加する電源と、上記イオン交換体が配置された被加工物と電極との間に流体を供給する流体供給部と、上記流体の電気伝導度を測定するセンサと、上記センサにより測定された電気伝導度に基づいて上記イオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去する汚染除去部とを備えたことを特徴とする。

ここで、上記汚染除去部を、上記イオン交換体を再生する再生部により構成してもよい。また、上記汚染除去部による汚染物の除去は、上記被加工物の電解加工中又は電解加工後のいずれに行ってもよい。更に、上記センサを、上記汚染除去部に配置してもよい。

本発明の他の電解加工方法は、被加工物と加工電極又は上記被加工物に給電する給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置し、上記被加工物を上記イオン交換体に接触又は近接させ、上記加工電極と上記被加工物に給電する給電電極との間に電圧を印加し、上記イオン交換体が配置された被加工物と電極との間に流体を供給し、上記流体の電気伝導度を測定し、上記測定された電気伝導度に基づいて上記イオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去することを特徴とする。ここで、上記汚染物の除去は、上記被加工物の電解加工中又は電解加工後のいずれに行ってもよい。

本発明によれば、電解加工中又は電解加工後の加工雰囲気中の流体の電気伝導度を測定し、測定した流体の電気伝導度に基づいてイオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去して、結果として流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベル、好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の残渣、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。

本発明の更に他の電解加工装置は、被加工物に近接自在な加工電極と、上記被加工物に給電する給電電極と、上記被加工物を保持する保持部と、上記加工電極と上記給電電極との間に電圧を印加する電源と、上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給する流体供給部と、上記加工電極と上記給電電極との間の抵抗値を測定するセンサと、上記センサにより測定された抵抗値に基づいて装置の運転を制御する制御部とを備えたことを特徴とする。

上記被加工物と上記加工電極又は上記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置することが好ましい。

上記センサは、例えば、上記加工電極又は上記給電電極の近傍、上記流体供給部または上記流体供給部により供給された流体を排出する流体排出部に配置される。

上記流体供給部により供給される流体は、好ましくは、純水、超純水、又は電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体である。

本発明の更に他の電解加工装置は、加工電極と、被加工物に給電する給電電極と、被加工物と前記加工電極との間又は被加工物と前記給電電極との間の少なくとも一方に配置されたイオン交換体と、前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加する電源と、被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給する液体供給部とを備えたことを特徴とする。

一般に、電解加工時間を長くするに伴いピットの径は成長し、さらにピットの数が増える傾向にある。また、電解加工時の電極効率が低いほど、すなわち、陽極となる被加工物を溶解させる電解反応以外の反応に電気が使用されて電気量がロスするほどピットの発生が顕著になってくる。経験的には、電解加工時に被加工物の表面にガス（気泡）が発生するほど、ピットの数も多くなってくることが明らかになっている。水が含まれている電解液を用いた場合、電極で発生する酸素や水素の量が多いほどピットの数も増大するため、このピットはガスピットとも呼ばれている。このようなピットが発生することは、少なくともイオン交換体を配置した状態で純水または超純水を供給しながら被加工物を加工する従来の技術においては知られておらず、環境負荷を低減させる電解加工プロセスを開発す

る上での課題となっていた。

本発明によれば、加工電極と給電電極との間にパルス電圧を印加することにより、被加工物の表面で発生する酸素や水素が気泡として成長することを防止することができ、電解加工時に被加工物の表面に形成されるピットの数を著しく低減させることができる。また、被加工物から溶解した反応生成物がイオン交換体に保持されるため、被加工物へのコンタミネーションが著しく軽減される。

前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体であることが好ましい。

このように、純水または超純水のような不純物がほとんど含まれない液体を供給しながら電解加工を行うことにより、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができる。また、薬品を使用しないので電解加工時の作業への安全性が確保され、さらには、廃液処理の問題が生じないため環境負荷が著しく低減される。

ここで、純水は、例えば電気伝導度（ 1 atm , 25°C 換算、以下同じ）が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。また、超純水は、電気伝導度が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。上述したように、純水または超純水を使用して電解加工を行うことで、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができ、これによって、電解加工後の洗浄工程を簡素化することができる。具体的には、電解加工後の洗浄工程は省略するか、1 段階若しくは 2 段階でよい。

また、例えば、純水または超純水に界面活性剤等の添加剤を添加して、電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは、 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、より好ましくは、 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ （比抵抗で $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上）以下にした液体を使用することで、被加工物とイオン交換体の界面にイオンの移動を防ぐ一様な抑制作用を有する層を形成し、これによって、イオン交換（金属の溶解）の集中を緩和して平坦性を向上させることができる。

本発明の好ましい一態様は、前記パルス電圧の最低電位が周期的に 0 または負の電位となることを特徴とする。これにより、ピットの発生をより効果的に防止することが可能となる。

本発明の好ましい一態様は、前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波

の一部であることを特徴とする。これにより、電解加工装置、特に、電源の構成を簡素化することができ、装置の製造コストを低減させることができる。

本発明の好ましい一態様は、前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10～97%までの範囲内にあることを特徴とする。

デューティ比が10%未満であると、電解加工の加工レート（加工速度）が遅くなり、加工時間を長くする必要があり実用的でない。一方、デューティ比が97%を超えると、被加工物の表面におけるピットの発生を効果的に抑制できなくなり、製品（被加工物）を不良品化してしまう。パルス電圧のデューティ比は、好ましくは10～80%であり、さらに好ましくは10～50%である。

本発明の好ましい一態様は、被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が0.1～100 A/cm²であることを特徴とする。

被加工物とイオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が0.1 A（100 mA）/cm²未満の低い電流密度であると、ピットの発生を抑制する効果が得られない。この点を詳述すると、電流密度が100 mA/cm²未満であると、被加工物の電解反応よりも、この電解反応と競合する水の酸化反応の方が支配的になり、被加工物の溶解よりも酸素の発生が優先的に起こる。酸素等の気体（ガス）が多く発生すると、気体の発生に伴ってピットが被加工物の表面に多く形成されてしまう。さらに、電流密度が100 mA/cm²未満であると、電解加工を行っているときに被加工物の表面が部分的に腐食してしまい、被加工物の表面に欠陥を生み出してしまう。このため、100 mA/cm²以上の電流を通電することにより、被加工物の表面で発生する気体（ガス）の量を低減させることができ、ピットの発生をより効果的に防止することができる。また、電流密度が100 mA/cm²以上であると、被加工物の溶解が全体において一様に進行し、均一な加工作用を得ることができる。

一方、電流密度が100 A/cm²を超えると、抵抗発熱により水が沸騰してイオン交換体の劣化を招き、さらには、被加工物の表面にダメージを与えてしまう。また、水が沸騰すると気泡が発生し、上述したガスピットが生じてしまう。また、イオン交換体は、高熱により、軟化、溶解、亀裂等が起こる。このように、電流密度が100 A/cm²を超えると、被加工物の加工工程に各種の問題を発生させ

る。さらに、電解加工時の電圧が上昇すると、直接消費電力に影響し、電解加工のランニングコストを増大させ、電源等の初期コストを増大させることになる。このような観点から、電流密度は 100 A/cm^2 以下であることが好ましい。なお、電解加工時の好ましい電流密度は、 $0.5\sim 50\text{ A/cm}^2$ であり、さらに好ましくは、 $0.8\sim 20\text{ A/cm}^2$ である。

本発明の好ましい一態様は、前記パルス電圧の1周期において正電位となる時間は、 $50\mu\text{ s}\sim 7\text{ s}$ であることを特徴とする。

パルス電圧の1周期において正電位となる時間が $50\mu\text{ s}$ 未満であると、パルス電圧を高周波数で印加することを意味し、電位が高速で変動することになる。イオン交換体を用いた超純水中での金属加工では、金属（被加工物）の電解反応、イオン交換体中における各種イオン（金属イオン、 H^+ など）の移動及び置換の化学反応速度が律速になるため、電位の変動速度が早くなると、金属の電気化学溶解反応が追いつかなくなる。したがって、金属の溶解が部分的に起こり、金属の表面にピットが生じやすくなる。また、パルス電圧の周波数を高くすると、電源の構成が複雑となり、製造コストが高くなるという問題がある。

一方、パルス電圧を印加するとき、電圧の1周期（1サイクル）において正電位となる時間が7秒を超えると、従来技術として行われていた直流を印加したときと同じような現象が進行し始める。すなわち、陽極となる被加工物の表面に酸素の気泡が成長し、被加工物の表面に滞留しやすくなり、結果的にピットが生じやすくなる。このような観点から、パルス電圧の1周期において正電位に維持する時間を7秒以下とすることにより、酸素が連続的に発生するのを抑制し、さらに一旦発生した酸素の気泡が被加工物の表面から脱離する時間を与えてやることができる。本発明によれば、パルス電圧の1サイクル当りの正電位となる時間を $50\mu\text{ s}\sim 7\text{ s}$ にすることにより、金属の加工がスムーズに進行し、かつ、ピットの数極めて少ない表面仕上げ加工が可能となる。なお、パルス電圧1サイクル当りの正電位となる時間を $100\mu\text{ s}\sim 1\text{ s}$ に維持することが好ましく、更に $500\mu\text{ s}$ 以上、 500 ms 以下、好ましくは 300 ms 以下、更に好ましくは、 100 ms 以下に維持することが更に好ましい。

本発明の好ましい一態様は、前記液体は、溶存酸素が 1 ppm 以下まで脱気さ

れていることを特徴とする。これにより、電解加工時に発生する酸素の量を低減させることができ、被加工物の表面に形成されるピットの数をもっと減少させることができる。

本発明の更に他の電解加工方法は、被加工物と加工電極との間又は被加工物と給電電極との間の少なくとも一方にイオン交換体を配置し、被加工物を前記加工電極に接近させ、前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加し、被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給しながら被加工物の加工を行うことを特徴とする。

本発明の更に他の電解加工方法は、加工電極と被加工物に給電する給電電極を配置し、前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加し、前記加工電極と被加工物との間に液体と隔壁部材を介在させ、前記被加工物を前記加工電極に接触又は近接させ、前記被加工物と前記加工電極とを相対運動させて前記被加工物の表面を電解加工し、前記被加工物表面を所定量電解加工した後に、前記加工電極と前記給電電極との間の電圧の印加を停止し、前記加工電極と前記被加工物とを一定時間相対運動させ、前記被加工物を前記加工電極から離間させることを特徴とする。

前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置することが好ましい。また、前記隔壁部材は、前記加工電極又は前記給電電極を被覆するように配置したイオン交換体、緩衝部材、または前記加工電極の近傍に配置した隔壁であることが好ましい。

本発明の更に他の電解加工装置は、複数の電極を配置した電極部と、前記電極部に被加工物を接触乃至近接自在に保持する保持部と、前記電極部の各電極に接続される電源と、前記被加工物の表面に接触自在に配置された隔壁部材と、前記少なくとも1つの電極及び前記隔壁部材と前記被加工物との間に液体を供給する液体供給部と、前記電極部と前記被加工物とを相対移動させる駆動部とを有し、被加工物を所定量加工した後に電圧の印加を停止し、前記少なくとも1つの電極及び前記接触部材と前記被加工物との間に前記液体を供給しつつ前記電極部と前記被加工物とを所定時間に渡って相対移動させることを特徴とする。

図4及び図5は、電解加工の加工原理を示す。図4は、被加工物10の表面に、

加工電極 1 4 に取り付けられたイオン交換体 1 2 a と、給電電極 1 6 に取り付けられたイオン交換体 1 2 b とを接触又は近接させ、加工電極 1 4 と給電電極 1 6 との間に電源 1 7 を介して電圧を印加しつつ、加工電極 1 4 及び給電電極 1 6 と被加工物 1 0 との間に流体供給部 1 9 から超純水等の液体 1 8 を供給した状態を示している。図 5 は、被加工物 1 0 の表面に、加工電極 1 4 に取り付けられたイオン交換体 1 2 a を接触又は近接させ、給電電極 1 6 を被加工物 1 0 に直接接触させて、加工電極 1 4 と給電電極 1 6 との間に電源 1 7 を介して電圧を印加しつつ、加工電極 1 4 と被加工物 1 0 との間に流体供給部 1 9 から超純水等の液体 1 8 を供給した状態を示している。

超純水のような流体自身の抵抗値が大きい液体を使用する場合には、イオン交換体 1 2 a を被加工物 1 0 の表面に「接触させる」ことが好ましく、このようにイオン交換体 1 2 a を被加工物 1 0 の表面に接触させることにより、電気抵抗を低減させることができ、印加電圧も小さくて済み、消費電力も低減できる。したがって、本発明に係る電解加工方法及び電解加工装置における「接触」は、例えば CMP のように物理的なエネルギー（応力）を被加工物に与えるために「押し付ける」ものではないことが好ましい。

これにより、超純水等の流体 1 8 中の水分子 2 0 をイオン交換体 1 2 a, 1 2 b で水酸化物イオン 2 2 と水素イオン 2 4 に解離し、例えば生成された水酸化物イオン 2 2 を、被加工物 1 0 と加工電極 1 4 との間の電界と超純水等の流体 1 8 の流れによって、被加工物 1 0 の加工電極 1 4 と対面する表面に供給して、ここでの被加工物 1 0 近傍の水酸化物イオン 2 2 の密度を高め、被加工物 1 0 の原子 1 0 a と水酸化物イオン 2 2 を反応させる。反応によって生成された反応物質 2 6 は、超純水 1 8 中に溶解し、被加工物 1 0 の表面に沿った超純水等の流体 1 8 の流れによって被加工物 1 0 から除去される。これにより、被加工物 1 0 の表面層の除去加工が行われる。

このように、本発明に係る電解加工方法及び電解加工装置は、CMP のような研磨部材と被加工物との物理的な相互作用及び研磨液中の化学種との化学的相互作用の混合による加工とは加工原理が異なって、純粹に被加工物との電気化学的相互作用のみにより被加工物の除去加工を行うのが好ましい。これにより、材料

の特性を損なわずに除去加工を行うことが可能であり、例えば上述したLow-k材に挙げられる機械的強度の小さい材料に対しても、物理的な相互作用を及ぼすことなく除去加工が可能である。また、加工液に電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体、好ましくは純水、更に好ましくは超純水を用いたときには、通常の電解液を用いる電解加工と比較しても、被加工物表面への汚染も大幅に低減させることが可能であり、また加工後の廃液の処理も容易となる。また、この方式では、被加工物10の加工電極14と対面する部分が加工されるので、加工電極14を移動させることで、被加工物10の表面を所望の表面形状に加工することができる。

本発明によれば、電解加工が所望の加工量に達した時に被加工物の表面に存在していたイオン交換体の屑等の付着物や酸化物層および未反応微量金属などの残留物は、一定時間の間、加工電極と給電電極との間の電圧の印加を停止した状態で、被加工物と電極側とを相対移動させることにより、被加工物の表面に接触する隔壁部材によって、また、被加工物の表面に供給される液体の流れにより除去される。これにより、電解加工後の被加工物の加工表面を清浄にすることができ、電解加工後の洗浄の負担を低減するとともに、製品（被加工物）の信頼性の低下を防止することができる。なお、電極部とは、電極の集合体もしくは電極を支持する部材も含めた構造体であり、電極の少なくとも1つを被覆するように配置されたイオン交換体等を含む概念である。

本発明の更に他の電解加工装置は、加工電極と、給電電極と、前記加工電極に接触乃至近接自在に被加工物を保持する保持部と、前記加工電極及び給電電極に接続される電源と、少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物の間に配置され、被加工物と接触可能な接触部材と、少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物の間に液体を供給する液体供給部と、少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物とを相対移動させる駆動部とを有し、被加工物を所定量加工した後、前記加工電極及び前記給電電極への電圧の印加を停止し、少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物とを所定時間に渡って相対移動させることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 A乃至図 1 C は、銅配線基板の一製造例を工程順に示す図である。

図 2 は、従来の電解加工方法を示す模式図である。

図 3 は、電解加工における流体の電気伝導度の変化の影響を説明するための模式図である。

図 4 は、加工電極及び給電電極を基板（被加工物）に近接させ、加工電極及び給電電極と基板（被加工物）との間に純水又は電気伝導度が $500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体を供給するようにしたときの本発明による電解加工の原理の説明に付する図である。

図 5 は、加工電極のみにイオン交換体を取り付けて、加工電極と基板（被加工物）との間に液体を供給するようにしたときの本発明による電解加工の原理の説明に付する図である。

図 6 は、本発明の第 1 の実施形態における電解加工装置を備えた基板処理装置の構成を示す平面図である。

図 7 は、図 6 の基板処理装置内の電解加工装置を模式的に示す縦断面図である。

図 8 は、図 7 の平面図である。

図 9 は、図 7 の電解加工装置の再生部を模式的に示す縦断面図である。

図 10 は、電解加工における基板の加工量と基板上の残留段差との関係を示すグラフである。

図 11 は、電解加工において供給する流体の電気伝導度と基板の平坦化特性との関係を示すグラフである。

図 12 は、本発明の第 1 の実施形態における流体の電気伝導度のモニタリング工程を示すフローチャートである。

図 13 は、本発明の第 2 の実施形態における電解加工装置を模式的に示す縦断面図である。

図 14 は、図 13 に示す電解加工装置の要部の拡大図である。

図 15 は、図 13 の電解加工装置の再生部の要部拡大図である。

図 16 は、図 13 の電解加工装置の再生部の変形例を示す要部拡大図である。

図 17 は、本発明の第 3 の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図

である。

図 18 A乃至図 18 Dは、本発明に係るパルス電圧のパルス波形の例を示す図である。

図 19は、本発明の第4の実施形態に係るイオン交換体を用いて電解加工を行う様子を示す模式図である。

図 20は、本発明の第5の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。

図 21は、本発明の第6の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す斜視図である。

図 22は、図 21に示す電解加工装置の断面図である。

図 23は、波形パルスのデューティ比を変えて電解加工を行ったときの該デューティ比とピットレベルの関係を示すグラフである。

図 24は、ミニ・マルチバー (Mini Multi-bar) タイプの電極系を有する電解加工装置の概要を示す平面図である。

図 25 Aは、実施例 1において、10 Vのパルス電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図 25 Bは、実施例 1において、20 Vのパルス電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図 25 Cは、実施例 1において、30 Vのパルス電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図 25 Dは、実施例 1において、40 Vのパルス電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図 26 Aは、実施例 2において、 80 mA/cm^2 の電流密度を有する電流を電極に流した場合の加工面のSEM写真である。

図 26 Bは、実施例 2において、 240 mA/cm^2 の電流密度を有する電流を電極に流した場合の加工面のSEM写真である。

図 26 Cは、実施例 2において、 800 mA/cm^2 の電流密度を有する電流を電極に流した場合の加工面のSEM写真である。

図 26 Dは、実施例 2において、 1 A/cm^2 の電流密度を有する電流を電極に

流した場合の加工面のSEM写真である。

図27は、実施例3において、スライダックの電源を用いてパルス電圧を印加した場合の加工面のSEM写真である。

図28Aは、比較例1において、10Vの直流電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図28Bは、比較例1において、20Vの直流電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図28Cは、比較例1において、30Vの直流電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図28Dは、比較例1において、40Vの直流電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真である。

図29は、本発明の第7の実施形態における電解加工装置を模式的に示す平面図である。

図30は、図29の縦断面図である。

図31Aは、図29の電解加工装置における自転防止機構を示す平面図である。

図31Bは、図31AのA-A線断面図である。

図32は、図29の電解加工装置における電極部を示す縦断面図である。

図33Aは、隔壁部材を設けない場合を示す模式図である。

図33Bは、隔壁部材を設けた場合を示す模式図である。

図34Aは、異なる材料を成膜した基板の表面に電解加工を施したときに流れる電流と時間の関係を示すグラフである。

図34Bは、異なる材料を成膜した基板の表面に電解加工を施したときに印加される電圧と時間の関係をそれぞれ示すグラフである。

図35Aは、電解加工後の状態を模式的に示す図である。

図35Bは、電解加工直後での基板（被加工物）側の状態を模式的に示す図である。

図35Cは、電解加工後に基板（被加工物）の表面に存在する付着物および残留物を除去した後の状態を模式的に示す図である。

図36は、本発明の第8の実施形態における電解加工装置の要部を示す断面図

である。

図 3 7 は、図 3 6 の一部を拡大して示す要部拡大図である。

図 3 8 は、電極部の変形例を示す図 3 7 相当図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る電解加工装置の実施形態について説明する。なお、同一又は相当する構成要素には、同一の符号を付して重複した説明を省略する。

図 6 は、本発明の第 1 の実施形態における電解加工装置を備えた基板処理装置の構成を示す平面図である。なお、ここでは、円形テーブルが自転するようにした電解加工装置を示すが、本発明はこのような例に限られない。以降の実施の形態も同様に、全て一例として示す。

図 6 に示すように、この基板処理装置は、例えば、図 1 B に示すように、表面に導電体膜（被加工物）としての銅膜 6 を有する基板 W を収納したカセットを搬出入する搬出入部としての一对のロード・アンロード部 1 1 0 と、基板 W を反転させる反転機 1 1 2 と、電解加工装置 1 1 4 とを備えている。これらの機器は直列に配置されており、これらの機器の間で基板 W を搬送して授受する搬送装置としての搬送ロボット 1 1 6 がこれらの機器と平行に配置されている。また、電解加工装置 1 1 4 による電解加工の際に、加工電極と給電電極との間に印加する電圧又はこれらの間を流れる電流をモニタするモニタ部 1 1 8 がロード・アンロード部 1 1 0 に隣接して配置されている。

図 7 は図 6 の基板処理装置内の電解加工装置 1 1 4 を模式的に示す縦断面図、図 8 は図 7 の平面図である。図 7 に示すように、電解加工装置 1 1 4 は、上下動可能かつ水平方向に揺動自在なアーム 1 2 0 と、アーム 1 2 0 の自由端に垂設されて基板 W を下向き（フェイスダウン）に吸着保持する基板保持部 1 2 2 と、基板保持部 1 2 2 の下方に配置される円板状の電極部 1 2 4 と、電極部 1 2 4 に接続される加工用電源 1 2 6 とを備えている。本実施形態では、電極部 1 2 4 の直径は、基板保持部 1 2 2 で保持する基板 W の直径の 2 倍以上に設定されており、基板 W の全面を電解加工するようになっている。

アーム 1 2 0 は、揺動用モータ 1 2 8 に連結された揺動軸 1 3 0 の上端に取り

付けられており、揺動用モータ 128 の駆動に伴って水平方向に揺動するようになっている。また、この揺動軸 130 は、上下方向に延びるボールねじ 132 に連結されており、ボールねじ 132 に連結された上下動用モータ 134 の駆動に伴ってアーム 120 とともに上下動する。なお、揺動軸 130 にエアシリンダを連結し、このエアシリンダの駆動により揺動軸 130 を上下動させてもよい。

基板保持部 122 は、基板保持部 122 で保持した基板 W と電極部 124 とを相対移動させる第 1 の駆動部としての自転用モータ 136 にシャフト 138 を介して接続されており、この自転用モータ 136 の駆動に伴って回転（自転）するようになっている。また、上述したように、アーム 120 は上下動及び水平方向に揺動可能となっており、基板保持部 122 はアーム 120 と一体となって上下動及び水平方向に揺動可能となっている。また、電極部 124 の下方には、基板 W と電極部 124 とを相対移動させる第 2 の駆動部としての中空モータ 140 が設置されており、電極部 124 はこの中空モータ 140 に直結されている。これにより、電極部 124 は、中空モータ 140 の駆動に伴って回転（自転）するようになっている。

図 7 及び図 8 に示すように、電極部 124 には、扇形の加工電極 142 と給電電極 144 とが交互に配置されており、これらの加工電極 142 及び給電電極 144 の上面には、加工電極 142 及び給電電極 144 の表面を一体に覆う膜状のイオン交換体 146（図 8 においては図示せず）が取り付けられている。加工電極 142 及び給電電極 144 は、スリップリング 148 を介して加工用電源 126 に接続されている。本実施形態では、加工電極 142 は加工用電源 126 の陰極に、給電電極 144 は加工用電源 126 の陽極に接続されているが、加工材料によっては、加工用電源 126 の陰極に接続される電極を給電電極とし、陽極に接続される電極を加工電極としてもよい。すなわち、被加工材料が例えば銅やモリブデン、鉄である場合には、陰極側に電解加工作用が生じるため、加工用電源 126 の陰極に接続した電極が加工電極となり、陽極に接続した電極が給電電極となるが、被加工材料が例えばアルミニウムやシリコンである場合には、陽極側で電解加工作用が生じるため、加工用電源 126 の陽極に接続した電極が加工電極となり、陰極に接続した電極が給電電極となる。

ここで、加工電極 1 4 2 及び給電電極 1 4 4 は、電解反応により、酸化又は溶出が一般に問題となる。このため、電極の素材として、電極に広く使用されている金属や金属化合物よりも、炭素、比較的不活性な貴金属、導電性酸化物又は導電性セラミックスを使用することが好ましい。この貴金属を素材とした電極としては、例えば、下地の電極素材にチタンを用い、その表面にめっきやコーティングで白金又はイリジウムを付着させ、高温で焼結して安定化と強度を保つ処理を行ったものが挙げられる。セラミックス製品は、一般に無機物質を原料として熱処理によって得られ、各種の非金属・金属の酸化物・炭化物・窒化物などを原料として、様々な特性を持つ製品が作られている。この中に導電性を持つセラミックスもある。電極が酸化すると電極の電気抵抗値が増加し、印加電圧の上昇を招くが、このように、白金などの酸化しにくい材料やイリジウムなどの導電性酸化物で電極表面を保護することで、電極素材の酸化による導電性の低下を防止することができる。

電極部 1 2 4 の加工電極 1 4 2 及び給電電極 1 4 4 の上面に取り付けられたイオン交換体 1 4 6 は、例えば、アニオン交換基又はカチオン交換基を付与した不織布で構成されている。カチオン交換体は、好ましくは強酸性カチオン交換基（スルホン酸基）を担持したものであるが、弱酸性カチオン交換基（カルボキシル基）を担持したものでよい。また、アニオン交換体は、好ましくは強塩基性アニオン交換基（4 級アンモニウム基）を担持したものであるが、弱塩基性アニオン交換基（3 級以下のアミノ基）を担持したものでよい。

ここで、例えば強塩基性アニオン交換基を付与した不織布は、繊維径 20～50 μm で空隙率が約 90% のポリオレフィン製の不織布に、 γ 線を照射した後グラフト重合を行ういわゆる放射線グラフト重合法により、グラフト鎖を導入し、次に導入したグラフト鎖をアミノ化して 4 級アンモニウム基を導入して作製される。導入されるイオン交換基の容量は、導入するグラフト鎖の量により決定される。グラフト重合を行うためには、例えばアクリル酸、スチレン、メタクリル酸グリシジル、更にはスチレンスルホン酸ナトリウム、クロロメチルスチレン等のモノマーを用い、これらのモノマー濃度、反応温度及び反応時間を制御することで、重合するグラフト量を制御することができる。したがって、グラフト重合前

の素材の重量に対し、グラフト重合後の重量の比をグラフト率と呼ぶが、このグラフト率は、最大で500%が可能であり、グラフト重合後に導入されるイオン交換基は、最大で5 meq/gが可能である。

強酸性カチオン交換基を付与した不織布は、上記強塩基性アニオン交換基を付与する方法と同様に、繊維径20～50 μ mで空隙率が約90%のポリオレフィン製の不織布に、 γ 線を照射した後グラフト重合を行ういわゆる放射線グラフト重合法により、グラフト鎖を導入し、次に導入したグラフト鎖を、例えば加熱した硫酸で処理してスルホン酸基を導入して作製される。また、加熱したリン酸で処理すればリン酸基が導入できる。ここでグラフト率は、最大で500%が可能であり、グラフト重合後に導入されるイオン交換基は、最大で5 meq/gが可能である。

イオン交換体146の素材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子、又はその他有機高分子が挙げられる。また素材形態としては、不織布の他に、織布、シート、多孔質材、短繊維等が挙げられる。ここで、ポリエチレンやポリプロピレンは、放射線（ γ 線と電子線）を先に素材に照射する（前照射）ことで、素材にラジカルを発生させ、次にモノマーと反応させてグラフト重合することができる。これにより、均一性が高く、不純物が少ないグラフト鎖ができる。一方、その他の有機高分子は、モノマーを含浸させ、そこに放射線（ γ 線、電子線、紫外線）を照射（同時照射）することで、ラジカル重合することができる。この場合、均一性に欠けるが、ほとんどの素材に適用できる。

このように、イオン交換体146をアニオン交換基又はカチオン交換基を付与した不織布で構成することで、純水又は超純水や電解液等の液体が不織布の内部を自由に移動して、不織布内部の水分解触媒作用を有する活性点に容易に到達することが可能となって、多くの水分子が水素イオンと水酸化物イオンに解離される。更に、解離によって生成した水酸化物イオンが純水又は超純水や電解液等の液体の移動に伴って効率よく加工電極142の表面に運ばれるため、低い印加電圧でも高電流が得られる。

ここで、イオン交換体146をアニオン交換基又はカチオン交換基の一方を付

与したもののみに構成すると、電解加工できる被加工材料が制限されるばかりでなく、極性により不純物が生成しやすくなる。そこで、アニオン交換基を有するアニオン交換体とカチオン交換基を有するカチオン交換体とを重ね合わせたり、イオン交換体146自体にアニオン交換基とカチオン交換基の双方の交換基を付与するようにしたりしてもよく、これにより、被加工材料の範囲を拡げるとともに、不純物を生成しにくくすることができる。

図8に示すように、電極部124の上方には、電極部124の径方向に沿って延びる純水噴射ノズル150が配置されている。この純水噴射ノズル150は、純水や超純水などの流体を電極部124の上面に供給する複数の噴射口150aを有しており、電極部124に純水や超純水などの流体を供給する純水供給部を構成している。ここで、純水は、例えば電気伝導度が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水であり、超純水は、例えば電気伝導度が $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。このように電解質を含まない純水又は超純水を使用して電解加工を行うことで、基板Wの表面に電解質等の余分な不純物が付着したり、残留したりすることをなくすることができる。更に、電解によって溶解した銅イオン等が、イオン交換体146にイオン交換反応で即座に捕捉されるため、溶解した銅イオン等が基板Wの他の部分に再度析出したり、酸化されて微粒子となり基板Wの表面を汚染したりすることがない。

また、純水又は超純水の代わりに電気伝導度 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体や、任意の電解液、例えば純水又は超純水に電解質を添加した電解液を使用してもよい。電解液を使用することで、電気抵抗を低減して消費電力を削減することができる。この電解液としては、例えば、 NaCl や Na_2SO_4 等の中性塩、 HCl や H_2SO_4 等の酸、更には、アンモニア等のアルカリなどの溶液を使用することができ、被加工物の特性によって適宜選択して使用することができる。

更に、純水又は超純水の代わりに、純水又は超純水に界面活性剤等を添加して、電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にした液体を使用してもよい。このように、純水又は超純水に界面活性剤を添加することで、基板Wとイオン交換体146の界面にイオンの移動を防ぐ一様な抑制作用を有する層を形成し、これによって、イオン交換

(金属の溶解)の集中を緩和して被加工面の平坦性を向上させることができる。ここで、界面活性剤濃度は、100ppm以下が好ましい。なお、電気伝導度の値があまり高いと電流効率が下がり、加工速度が遅くなるが、 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電気伝導度を有する液体を使用することで、所望の加工速度を得ることができる。

例えば、イオン交換体146としてカチオン交換基を付与したものを使用して銅の電解加工を行うと、加工終了後に銅がイオン交換体(カチオン交換体)146のイオン交換基を飽和しており、次の加工を行うときの加工効率が悪くなる。また、イオン交換体146としてアニオン交換基を付与したものを使用して銅の電解加工を行うと、イオン交換体(アニオン交換体)146の表面に銅の酸化物の微粒子(汚染物)が生成されて付着し、次の処理基板の表面を汚染するおそれがある。そこで、本実施形態における電解加工装置114は、図7に示すように、イオン交換体146の表面又は内部の汚染物を除去する汚染除去部として、イオン交換体146を再生する再生部152を備えており、この再生部152により基板Wの加工中又は加工後にイオン交換体146を再生することで、上述した弊害を除去するようになっている。

図9は、図7の電解加工装置114の再生部152を模式的に示す縦断面図である。図9に示すように、再生部152は、上下動可能かつ水平方向に揺動自在なアーム154と、アーム154の自由端に垂設されて再生電極156を保持する円板状の再生電極保持部158と、再生電極156及び電極部124に接続される再生用電源160(図7参照)とを備えている。

アーム154は、揺動用モータ162に連結された揺動軸164の上端に取り付けられており、揺動用モータ162の駆動に伴って水平方向に揺動する。また、この揺動軸164は、上下方向に延びるボールねじ166に連結されており、ボールねじ166に連結された上下動用モータ168の駆動に伴ってアーム154とともに上下動する。このように、アーム154は上下動及び水平方向に揺動可能となっており、再生電極保持部158はアーム154と一体となって上下動及び水平方向に揺動可能となっている。なお、揺動軸164にエアシリンダを連結し、このエアシリンダの駆動により揺動軸164を上下動させてもよい。

再生電極保持部 158 には下方に開口する円形の凹部 158a が形成されており、この凹部 158a の上面には円板状の再生電極 156 が保持されている。凹部 158a の下方開口端は隔壁 170 により閉塞されており、これにより、再生電極保持部 158 の内部に隔壁 170 で区画された流路 172 が形成されている。また、再生電極保持部 158 の直径方向に沿った両端部には、流路 172 の外周部に連通する流体供給口 158b と流体排出口 158c がそれぞれ形成されており、この流体供給口 158b と流体排出口 158c は、流体供給管 174 と流体排出管 176 にそれぞれ接続されている。イオン交換体 146 の再生時には、流体供給管 174 から流路 172 内に流体（液体）が供給され、この流路 172 内に供給された液体は、流路 172 の内部を満たして該液体内に再生電極 156 を浸漬させながら、流路 172 を一方向に流れて流体排出管 176 から順次外部に排出される。

ここで、再生電極 156 は再生用電源 160 の一方の電極（例えば陰極）に接続され、電極部 124 の加工電極 142 及び給電電極 144 はスリップリング 178（図 7 参照）を介して再生用電源 160 の他方の電極（例えば陽極）に接続される。アーム 154 を下降させることによって、再生電極保持部 158 の隔壁 170 を加工電極 142 及び給電電極 144 上のイオン交換体 146 の表面（上面）に接触又は近接させ、再生用電源 160 によって再生電極 156 と加工電極 142 及び給電電極 144 との間に電圧を印加すると、イオン交換体 146 に付着した銅等の汚染物の溶解が促進され、イオン交換体 146 が再生される。

本実施形態では、隔壁 170 として、再生されるイオン交換体 146 と同じイオン交換基を有するイオン交換体を使用している。すなわち、電極部 124 のイオン交換体 146 としてカチオン交換基を有するイオン交換体を使用する場合には、隔壁 170 としてカチオン交換基を有するイオン交換体を使用し、電極部 124 のイオン交換体 146 としてアニオン交換基を有するイオン交換体を使用する場合には、隔壁 170 としてアニオン交換基を有するイオン交換体を使用する。なお、再生されるイオン交換体 146 がカチオン交換基を有するイオン交換体である場合には、再生電極 156 は再生用電源 160 の陰極に接続され、アニオン交換基を有するイオン交換体である場合には、再生電極 156 は再生用電源 16

0の陽極に接続される。

ここで、隔壁170は、再生されるイオン交換体146から除去される不純物イオンの移動の妨げとなることなく、しかも隔壁170と再生電極156との間を流れる流路172内部の流体（流体中のイオンも含む）が再生されるイオン交換体146側へ透過することを防止できるものであることが好ましい。具体的には、隔壁170のイオン交換体として、カチオン又はアニオンの一方を選択的に透過させることができる膜状のイオン交換体を用いることで、隔壁170と再生電極156との間を流れる流体が再生されるイオン交換体146側に進入することを防止することができる。

流路172内に供給する流体は、再生されるイオン交換体146から移動し隔壁170を通過したイオンを該流体の流れで系外に排出するためのものである。このような流体としては、例えば、電解液で、導電率が高く、かつ再生されるイオン交換体146から除去されるイオンとの反応により難溶性又は不溶性の化合物を生成しない流体であることが好ましい。すなわち、誘電率が高く、かつイオン交換体146から除去されるイオンとの反応により不溶性の化合物を生じない流体を流路172に供給することで、この流体の電気抵抗を下げて再生部152の消費電力を少なく抑え、しかも、不純物イオンとの反応で不溶性の化合物（2次生成物）が生成されて隔壁170に付着することを防止することができる。この流体は、排出する不純物イオンの種類に応じて適宜選択されるが、例えば、銅の電解加工に使用したイオン交換体を再生する場合には、濃度が1wt%以上の硫酸を使用することができる。

ここで、図7に示すように、電極部124には、基板Wの近傍に存在する流体の電気伝導度を測定するセンサ（プローブ）180が設置されている。このセンサ180は、ケーブル182を介して、加工状態を制御する制御部184に接続されており、制御部184はセンサ180により測定された電気伝導度に基づいて加工状態を制御できるようになっている。例えば、制御部184は、センサ180により測定された電気伝導度に基づいて、純水噴射ノズル150の噴射口150aから噴射する流体の流量を制御したり、再生部152の起動及び停止を行ったりすることができる。

次に、本実施形態における基板処理装置を用いた基板処理（電解加工）について説明する。まず、例えば、図1Bに示すように、表面に導電体膜（被加工部）として銅膜6を形成した基板Wを収納したカセットをロード・アンロード部110にセットし、このカセットから1枚の基板Wを搬送ロボット116で取り出す。搬送ロボット116は、取り出した基板Wを必要に応じて反転機112に搬送し、基板Wの導電体膜（銅膜6）を形成した表面が下を向くように反転させる。次に、搬送ロボット116は反転させた基板Wを受け取り、この基板Wを電解加工装置114に搬送する。

そして、電解加工装置114の基板保持部122により基板Wを吸着保持し、アーム120を揺動させて基板Wを保持した基板保持部122を電極部124の直上方の加工位置まで移動させる。次に、上下動用モータ134を駆動して基板保持部122を下降させ、この基板保持部122で保持した基板Wを電極部124のイオン交換体146の表面に接触又は近接させる。この状態で、中空モータ140を駆動して電極部124を回転させるとともに、自転用モータ136を駆動して基板保持部122及び基板Wを回転させ、基板Wと電極部124とを相対運動させる。このとき、純水噴射ノズル150の噴射口150aから基板Wと電極部124との間に純水又は超純水を噴射する。そして、加工用電源126により加工電極142と給電電極144との間に所定の電圧を印加し、イオン交換体146により生成された水素イオン又は水酸化物イオンによって、加工電極（陰極）142において基板Wの表面の導電体膜（銅膜6）の電解加工を行う。

この電解加工においては、超純水等の流体中の水分子がイオン交換体146により水酸化物イオンと水素イオンに解離され、例えば生成された水酸化物イオンは、基板Wと加工電極142との間の電界と超純水等の流体の流れによって、基板Wの加工電極142と対面する表面に供給される。このように、基板Wの近傍の水酸化物イオンの密度を高め、基板Wの原子と水酸化物イオンを反応させる。反応によって生成された反応物質は、流体中に溶解し、基板Wの表面に沿った流体の流れによって基板Wの表面から除去される。これにより、基板Wの表面層の除去加工が行われる。

電解加工完了後、加工用電源126の加工電極142及び給電電極144との

接続を切り、電極部 1 2 4 及び基板保持部 1 2 2 の回転を停止させ、しかる後、基板保持部 1 2 2 を上昇させ、アーム 1 2 0 を移動させて基板 W を搬送ロボット 1 1 6 に受け渡す。基板 W を受け取った搬送ロボット 1 1 6 は、必要に応じて反転機 1 1 2 に搬送して反転させた後、基板 W をロード・アンロード部 1 1 0 のカセットに戻す。

ここで、超純水のような液自身の電気抵抗値が大きい液体を使用する場合には、イオン交換体 1 4 6 を基板 W に接触させることにより、電気抵抗を低減させることができ、印加電圧も小さくて済み、消費電力も低減できる。この「接触」は、例えば CMP のように物理的なエネルギー（応力）を被加工物に与えるために、「押し付ける」ことを意味するものではない。したがって、本実施形態における電解加工装置では、基板 W の電極部 1 2 4 への接触又は近接には上下動用モータ 1 3 4 を用いており、例えば CMP 装置において基板と研磨部材を積極的に押し付ける押圧機構は具備していない。すなわち、CMP においては、一般に 20 ～ 50 kPa 程度の押圧力で基板を研磨面に押し付けているが、本実施形態の電解加工装置では、例えば、20 kPa 以下の圧力でイオン交換体 1 4 6 を基板 W に接触させればよく、10 kPa 以下の圧力でも十分除去加工効果が得られる。

図 10 は、電解加工における基板 W の加工量と基板 W 上の残留段差との関係を示すグラフである。図 10 から、供給する流体の電気伝導度が大きいときは、電解加工により加工しても残留段差が解消されず、電気伝導度が小さくなるにつれて、より効果的に残留段差が解消されていることがわかる。すなわち、図 11 に示すように、供給する流体の電気伝導度が小さいほど良好な平坦化特性が得られる。このような観点から、本実施形態では、上述したセンサ 180 によって流体の電気伝導度を測定（モニタリング）し、測定された電気伝導度に基づいて加工条件を変更して、流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベルに維持している。

本実施形態では、例えば $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電気伝導度を、平坦化特性に影響を与えないレベルとして設定している。すなわち、図 11 において、第 1 の閾値 A を $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ とし、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の領域は電気伝導度の修正が可能な領域（修正可能領域）とし、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ よりも大きな領域は電

気伝導度の修正が不可能な領域（修正不能領域）としている。更に、図 11 の修正可能領域における電気伝導度の第 2 の閾値 B として $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ を、第 3 の閾値 C として $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ を設定している。

図 12 は、本実施形態における流体の電気伝導度のモニタリング工程を示すフローチャートである。電解加工中に、センサ 180 によって流体（純水又は超純水）の電気伝導度が測定され、測定された電気伝導度が制御部 184 に送られる。制御部 184 では、測定された流体の電気伝導度が上記閾値 C ($2 \mu\text{S}/\text{cm}$) よりも大きいかが判断される（ステップ 1）。測定された電気伝導度が閾値 C ($2 \mu\text{S}/\text{cm}$) 以下である場合には、平坦化特性に影響を与えないレベルにあるといえるので、そのまま電解加工装置 114 の運転が継続される。

一方、測定された電気伝導度が閾値 C ($2 \mu\text{S}/\text{cm}$) よりも大きい場合には、制御部 184 により加工条件が変更される（ステップ 2）。例えば、制御部 184 は、純水噴射ノズル 150 から噴射する流体の流量を変更する。イオン交換体 146 と基板 W との間の流体の電気伝導度が増加した場合に、純水噴射ノズル 150 から噴射する流体の流量を多くすれば、イオン交換体 146 と基板 W との間に滞留している汚染物を含んだ流体を排出して、イオン交換体 146 と基板 W との間の流体の電気伝導度を好ましいレベルに維持することができる。

ステップ 2 において、加工条件が変更された後、測定された電気伝導度が閾値 B ($50 \mu\text{S}/\text{cm}$) よりも大きいかが判断される（ステップ 3）。測定された電気伝導度が閾値 B ($50 \mu\text{S}/\text{cm}$) 以下である場合には、平坦化特性に影響を与えないレベルにあるとして、そのまま電解加工装置 114 の運転を継続する。一方、測定された電気伝導度が閾値 B ($50 \mu\text{S}/\text{cm}$) よりも大きい場合には、例えば基板処理装置に設置された表示装置に警告が表示され（ステップ 4）、制御部 184 により再び加工条件が変更される（ステップ 5）。

ステップ 5 において、制御部 184 により加工条件が変更された後、測定された電気伝導度が閾値 A ($500 \mu\text{S}/\text{cm}$) よりも大きいかが判断される（ステップ 6）。測定された電気伝導度が閾値 A ($500 \mu\text{S}/\text{cm}$) 以下である場合には、平坦化特性に影響を与えないレベルにあるとして、そのまま電解加工装置 114 の運転を継続する。一方、測定された電気伝導度が閾値 A ($500 \mu\text{S}$

／cm) よりも大きい場合には、例えば上述した表示装置に警告が表示され（ステップ7）、電気伝導度の修正が不可能であるとして電解加工装置114の運転が停止される。

このように、本発明に係る電解加工装置によれば、加工雰囲気中の流体の電気伝導度を測定し、測定した流体の電気伝導度に基づいて加工条件を変更して、流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベル、好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の残渣、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。なお、上述した流体の電気伝導度のモニタリングは、基板Wの電解加工中又は電解加工後のいずれにおいても行うことができる。

上述した例では、加工条件を変更することによって、イオン交換体146と基板Wとの間の流体の電気伝導度を所定のレベルに維持しているが、図12のステップ2又はステップ5において、加工条件を変更する代わりに、再生部152を起動して、再生部152によるイオン交換体146の再生を行ってもよい。このように、再生部152によってイオン交換体146を再生すれば、イオン交換体146の表面又は内部の汚染物を除去し、結果としてイオン交換体146と基板Wとの間の流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベルに維持することができる。次に、このような再生部152によるイオン交換体146の再生処理について説明する。

再生処理においては、まず、再生部152のアーム154を揺動させて再生部152を電極部124の上方に移動させ、更に再生部152を下降させて、再生部152の隔壁170の下面を、電極部124の上面のイオン交換体146の上面に近接又は接触させる。この状態で、再生電極156に再生用電源160の一方の電極（例えば陰極）を接続し、加工電極142及び給電電極144に他方の電極（例えば陽極）を接続して、再生電極156と電極142、144との間に電圧を印加するとともに、中空モータ140を駆動して電極部124を回転させる。なお、再生処理においては給電電極144には通電しなくてもよい。

このとき、純水噴射ノズル150から純水又は超純水を電極部124の上面に噴射するとともに、再生電極保持部158の内部に形成された流路172内に液体を供給する。これによって、隔壁170と電極部124との間に純水又は超純水を満たして、再生するイオン交換体146を純水又は超純水中に浸漬させ、同時に、流路172内に液体を満たして該液体中に再生電極156を浸漬させ、この液体が流路172内を一方向に流れて流体排出口158cから外部に流出するようにする。

上述したように、再生電極156は、イオン交換体146（及び隔壁170）の極性と逆になるように制御される。すなわち、イオン交換体146（及び隔壁170）としてカチオン交換体を使用した場合には、再生電極156が陰極で、電極142，144が陽極となり、イオン交換体146（及び隔壁170）としてアニオン交換体を使用した場合には、再生電極156が陽極で、電極142，144が陰極となるように制御される。

このようにして、イオン交換体146のイオンを再生電極156に向けて移動させ、隔壁170を通過させて流路172に導き、この流路172に移動したイオンをこの流路172内に供給される液体の流れで系外に排出して、イオン交換体146の再生を行う。このとき、イオン交換体146としてカチオン交換体を使用した場合には、イオン交換体146に取り込まれたカチオンが隔壁170を通過して流路172の内部に移動し、アニオン交換体を使用した場合には、イオン交換体146に取り込まれたアニオンが隔壁170を通過して流路172の内部に移動して、イオン交換体146が再生される。

再生処理完了後、再生用電源160と電極142，144及び再生電極156との電氣的接続を切断し、再生部152を上昇させた後、電極部124の回転を停止させる。その後、アーム154を揺動させて再生部152を元の待避位置に戻す。本実施形態では、図7に示すように、電極部124の直径が、基板保持部122で保持する基板Wの直径の2倍以上になっているので、基板Wを電解加工しながら、再生部152による再生処理を行うことができる。

このように、本発明に係る電解加工装置によれば、電解加工中又は電解加工後の加工雰囲気中の流体の電気伝導度を測定し、測定した流体の電気伝導度に基づ

いてイオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去して、結果として流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベル、好ましくは $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の屑、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。

ここで、流体の電気伝導度を測定するセンサ180は、基板Wに形成されたパターン溝（図3の凹部42）の内部にある流体の電気伝導度を直接測定できることが理想的であるが、現実には溝の内部や溝の凸部（図3の凸部44）にこのようなセンサを設置することは困難である。したがって、本実施形態では、基板Wの近傍に位置する電極部124にセンサ180を設置している。センサ180の位置はこれに限られるものではなく、例えば、流体を排出する流体排出部にセンサ180を配置してもよい。更に、排出された流体を再利用（リサイクル）する場合には、流体を供給する流体供給部にセンサ180を配置することもできる。

図13は、本発明の第2の実施形態における電解加工装置を模式的に示す縦断面図である。本実施形態における電解加工装置214においては、電極部224に取り付けるイオン交換体146としてカチオン交換体を使用し、加工電極142の表面を覆う位置に位置するイオン交換体（カチオン交換体）146を部分的に再生するようにしている。すなわち、加工電極142は電極部224に設けた凹部224a内に、給電電極144は電極部224に設けた凹部224b内にそれぞれ埋込まれている。この加工電極142を埋込む凹部224aは、給電電極144を埋込む凹部224bより深くなっており、ここに再生部252が設けられている。なお、本実施形態では、加工電源126が再生用電源を兼ねており、加工電極142が再生電極を兼ねている。

図14は、図13に示す電解加工装置の要部の拡大図である。図14に示すように、再生部252は、凹部224aの開口端を閉塞する隔壁270を有しており、これにより、加工電極142と隔壁270との間に隔壁270で区画された流路272が形成されている。この隔壁270は、上述した第1の実施形態における隔壁170と同様に、再生されるイオン交換体146から除去される不純物

イオンの移動の妨げとなることなく、しかも隔壁 270 と加工電極 142 との間を流れる流路 272 内部の液体（流体中のイオンも含む）が再生されるイオン交換体 146 側へ透過することを防止できるものであることが好ましい。

また、電極部 224 には、水平方向に延びて電極部 222 の中心部側で流路 272 に連通する流体供給口 224 c と、流路 272 の外周端部から水平方向に延びて電極部 224 の外周端面で開口する流体排出口 224 d がそれぞれ形成されている。この流体供給口 224 c は、中空モータ 140 の中空部内を延びる流体供給管 274 を介して汚染物排出用の流体を供給する流体供給部 278 に接続されている。イオン交換体 146 の再生時には、流体供給口 224 c から流路 272 内に排出用流体（液体）が供給され、この流路 272 内に供給された液体は、流路 272 の内部を満たして該液体内に加工電極 142 を浸漬させながら、流路 272 を一方向に流れて流体排出口 224 d から順次外部に排出されるようになっている。

流路 272 内に供給する流体は、再生されるイオン交換体 146 から移動し隔壁 270 を通過したイオンを該流体の流れで系外に排出するためのものである。このような流体としては、電気伝導度（誘電率）が、例えば $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上と高く、かつイオン交換体 146 から除去されるイオンとの反応により不溶性の化合物を生成しない流体であることが好ましい。このように、電気伝導度（誘電率）が高く、かつイオン交換体 146 から除去されるイオンとの反応により不溶性の化合物を生じない流体を供給することで、この流体の電気抵抗を下げて再生部 252 の消費電力を少なく抑え、しかも、イオン交換体 146 との反応で難溶性もしくは不溶性の化合物（2 次生成物）が生成されて隔壁 270 に付着することを防止することができる。この流体は、排出する不純物イオンの種類によって適宜選択されるが、例えば、銅の電解加工に使用したイオン交換体を再生する場合には、濃度が 1 wt % 以上の硫酸を使用することができる。

また、本実施形態では、図 14 に示すように、電極部 224 の中央部に貫通孔 225 が形成されており、この貫通孔 225 は、中空モータ 140 の中空部内を延びる流体供給管 280 を介して、純水、より好ましくは超純水等の電解加工用の流体を供給する流体供給部 282 に接続されている。これによって、純水又は

超純水等の加工用流体は、この貫通孔 2 2 5 を通して電極部 2 2 4 の上面に供給された後、吸水性を有するイオン交換体 1 4 6 を通じて加工面全域に供給される。

本実施形態では、再生部 2 5 2 の隔壁 2 7 0 として、再生されるイオン交換体 1 4 6 と同じイオン交換基を有するイオン交換体、すなわちカチオン交換体を使用している。これにより、イオン交換体（カチオン交換体） 1 4 6 から出たイオンのみを隔壁（イオン交換体） 2 7 0 を透過させ、流路 2 7 2 内を流れる排出用流体中のイオンが隔壁（イオン交換体） 2 7 0 を透過してイオン交換体 1 4 6 側に移動することを防止することができる。なお、イオン交換体 1 4 6 として、アニオン交換基を有するアニオン交換体を使用している場合には、隔壁（イオン交換体）としてアニオン交換体を使用することが好ましい。

図 1 5 は、図 1 4 の電解加工装置の再生部 2 5 2 の要部拡大図である。図 1 5 に示すように、本実施形態では、加工電極 1 4 2 との間に流路 2 7 2 を構成する隔壁（イオン交換体） 2 7 0 として、表面平滑性と柔軟性を有する表面の薄いフィルム状のイオン交換体からなる表面層 2 7 0 a と、イオン交換容量の大きなイオン交換体からなる裏面層 2 7 0 b とからなる 2 層構造のものを使用している。更に、流路 2 7 2 の内部には、隔壁 2 7 0 を平坦に支持する支持体 2 8 4 を配置している。この支持体 2 8 4 の所定の位置には貫通孔 2 8 4 a が形成されている。

このように、隔壁 2 7 0 のイオン交換体を積層構造とすることで、イオン交換体からなる裏面層 2 7 0 b を介して、隔壁 2 7 0 全体としてのイオン交換容量を増大させ、しかも隔壁 2 7 0 に弾性を持たせて、加工の際に隔壁 2 7 0 に過度の圧力が加わって隔壁 2 7 0 が損傷してしまうことを防止することができる。ここで、イオン交換体からなる表面層 2 7 0 a としては、流路 2 7 2 に沿って流れる排出用流体として電解液を用いる場合は、非通液性を有し、イオン透過性を有するものが用いられる。排出用流体として、イオン交換液を用いる場合は、表面層 2 7 0 a は、排出流体中のイオン交換体が漏れなければ、水は透過してもよい。また、隔壁 2 7 0 を支持する支持体 2 8 4 を設けることにより、流路 2 7 2 を確保することができ、かつその上にイオン交換体を積層することができる。

図 1 6 は、図 1 3 の電解加工装置の再生部 2 5 2 の変形例を示す要部拡大図である。この例では、上述した 2 層構造からなる隔壁 2 7 0 の裏面に、イオン交換

体からなる膜状の隔壁膜 270c を取り付け、この隔壁膜 270c を取り付けた隔壁 270 を、流路 272 内に配置した支持体 284 で支持したものである。このように、隔壁 270 を支持体 284 で支持することにより、隔壁 270 として、薄いフィルム状のものを使用しても、隔壁 270 を半導体ウェハ等の被加工物 W に柔軟に接触させることができる。この柔軟とは、被加工物の寸法や相對運動による被加工面のバラツキに対応するために求められるものである。

ここで、支持体 284 には多数の貫通孔 284a が形成されている。これにより、隔壁 270 に張りを持たせ、しかも隔壁 270 に弾性を持たせることで、基板等の被加工物 W がその全面に亘って隔壁 270 の表面に接触するようにすることができる。図 16 に示す例では、表面層 270a と隔壁膜 270c との 2 層構造により隔壁の機能が發揮され、万が一、表面層 270a と隔壁膜 270c とのいずれか一方が破れてしまった場合にも排出用流体が被加工物 W 側へ漏れ出ないので安全である。

そして、隔壁 270 の交換容量が限界に達した時に、流路 272 に供給され該流路 272 に沿って流れる排出用流体にイオン性の生成加工物を取り込まれて隔壁 270 が再生され、これにより、加工電極 142 の表面を覆っている隔壁 270 の交換等の手間を省くことができる。なお、ここで、表面層 270a、裏面層 270b にイオン交換体を用いているのは、電気化学的不活性、弾性、イオンを通す、という条件を兼ね備えているからであり、この条件を満たすものであれば他の材質を用いてもよい。

なお、支持体 284 を、加工電極 142 と異なる電気化学的に不活性な絶縁物質、例えばフッ素樹脂などで構成することにより、被加工物への給電がイオン交換液を通して行われるので、排出用流体への加工生成物の取込みを効率よく行うことができる。また、この隔壁膜 270c をイオン交換体で構成して、その上を純水が、下を排出用流体が、即ち裏面層 270b に沿って純水が、流路 272 に沿って排出用流体がそれぞれ流れるようにしてもよい。これにより、一般的に有害な排出用流体を加工面より遠ざけて、加工面のイオン交換体に破損が起きても隔壁膜 270c により排出用流体が流れ出ることを防止することができる。ここで、イオン交換体からなる表面層 270a としては、流路 272 に沿って流れる

排出用流体として電解液を用いる場合は、非通液性を有し、イオン透過性を有するものが用いられる。排出用流体として、イオン交換液を用いる場合は、表面層 270a は、排出流体中のイオン交換体が漏れなければ、水は透過してもよい。

ここで、図 13 に示すように、本実施形態の電極部 224 には、加工電極 142 と給電電極 144 との間の抵抗値を測定して、流路 272 からの排出用流体の漏れを検出するセンサ 286 が設置されている。このセンサ 286 は、装置の運転を制御する制御部 184 に接続されており、制御部 184 はセンサ 286 により測定された抵抗値に基づいて装置の運転を制御できるようになっている。隔壁 270 が破損して流路 272 を流れる排出用流体が外部に漏れて加工部側に漏れると、加工部における電気伝導度が急激に高くなる。そこで、加工電極 142 と給電電極 144 との間の抵抗値を監視することで、流路 272 に漏れが発生したか否かを検知し、漏れが発生したときに、素早く運転を停止することで、この排出用流体の漏れが加工効率や加工均一性に悪影響を与えることを防止することができる。

電解加工時には、加工電極 142 と給電電極 144 との間に加工用電源 126 から所定の電圧を印加するとともに、中空モータ 140 を駆動して電極部 224 を回転させるとともに、自転用モータ 136 を駆動して基板保持部 122 及び基板 W を回転させ、基板 W と電極部 224 とを相対運動させる。貫通孔 225 を通じて、電極部 224 の下側から該電極部 224 の上面に純水又は超純水等の加工用流体を供給し、加工電極 142 及び給電電極 144 と基板 W との間に純水、超純水、 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体又は電解液を満たす。これによって、電極反応及びイオン交換体内のイオンの移動が起こり、基板 W に設けられた、例えば図 1B に示す銅膜 6 等の電解加工を行う。ここに、純水又は超純水等の加工用流体がイオン交換体 146 の内部を流れるようにすることで、効率のよい電解加工を行うことができる。

イオン交換体 146 の再生時には、流体供給口 224c を通じて、再生部 252 に設けた流路 272 内に汚染物排出用の排出用流体を供給する。これによって、流路 272 内に排出用流体を満たして該液体中に加工電極 142 を浸漬させ、この排出用流体が流路 272 内を直径方向外方に向けて一方向に流れて流体排出口

224dから外部に流出するようにする。これによって、イオン交換体146を固体電解質としたイオン交換反応により、イオン交換体146のイオンを加工電極142に向けて移動させ、隔壁270を通過させて流路272に導き、この流路272に移動したイオンをこの流路272内に供給される排出用流体の流れで系外に排出して、イオン交換体146の再生を行う。この時、イオン交換体146として、カチオン交換体を使用した場合には、イオン交換体146に取り込まれたカチオンが隔壁270を通過して流路272の内部に移動し、アニオン交換体を使用した場合には、イオン交換体146に取り込まれたアニオンが隔壁270を通過して流路272の内部に移動して、イオン交換体146が再生される。

ここで、上述したように、隔壁270として、再生に付するイオン交換体146と同じイオン交換基を有しているイオン交換体を使用することで、イオン交換体146中の不純物イオンの移動が隔壁（イオン交換体）270によって妨げられることを防止して、消費電力が増加することを防止し、しかも隔壁270と加工電極142との間を流れる排出用流体（液体中のイオンも含む）のイオン交換体146側への透過を阻止して、再生後のイオン交換体146の再汚染を防止することができる。更に、隔壁270と加工電極142との間に、電気伝導度（導電率）が高くかつイオン交換体146から除去されるイオンとの反応により不溶性の化合物を生成しない排出用流体を供給することで、この排出用流体の電気抵抗を下げ、再生部252の消費電力を少なく抑え、しかも不純物イオンとの反応で生成された不溶性の化合物（2次生成物）が隔壁270に付着して加工電極142と給電電極144との間の電気抵抗が変化し、制御が困難となることを防止することができる。

上述したように、本発明によれば、電解加工中又は電解加工後の加工雰囲気中の流体の電気伝導度を測定し、測定した流体の電気伝導度に基づいて加工条件を変更して、流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベルに維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の屑、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。

また、電解加工中又は電解加工後の加工雰囲気中の流体の電気伝導度を測定し、

測定した流体の電気伝導度に基づいてイオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去して、結果として流体の電気伝導度を平坦化特性に影響を与えないレベルに維持することができる。したがって、電解加工により生じた加工生成物やイオン交換膜の屑、金属イオン、添加剤などの汚染物による流体の電気伝導度の変化を抑えて、常に良好な平坦化特性を得ることができる。

図17は、配管同士を接続するために使用されるフランジのガスケット部を研磨するようにした、本発明の第3の実施形態の電解加工装置を示す。

本実施形態では、金属製のフランジ310が被加工物となる。ガスケット部310aは、予め旋盤加工により環状に削られた環状溝であり、このガスケット部310aには、例えば、金属製のOリングが取り付けられる。ガスケット部310aにOリングを取り付けた状態でフランジ310同士を密着させることにより、フランジ310を介して接続された配管の内部が高圧又は真空中に維持される。

本実施形態に係る電解加工装置は、ガスケット部310aが形成されている面が下を向き、かつ、水平となるようにフランジ310を保持する保持部（図示せず）と、この保持部を回転させ、かつ、上下方向に移動させる駆動機構（図示せず）とを備えている。この駆動機構により、フランジ310は、Z軸を中心に回転し、またZ軸に沿って上下方向に移動するようになっている。なお、保持部及び駆動機構は、ボール盤、またはその他の回転式工作機械で代用することができる。

本実施形態に係る電解加工装置は、液体306が内部に貯留される液槽311と、絶縁処理された基台312と、この基台312の上面に設置された2つの加工電極303と、フランジ310に接触するブラシ電極（給電電極）302と、加工電極303とブラシ電極302との間にパルス電圧を印加するためのバイポーラ電源315とを備えている。基台312は液槽311の底部に配置されており、基台312及び加工電極303は、液槽311に貯留された液体306中に完全に浸漬されている。なお、本実施形態では、液体306として純水が使用されている。

各加工電極303の上部には、イオン交換体305がそれぞれ取り付けられており、これらのイオン交換体305と、保持部によって保持されたフランジ31

0のガスケット部310aとが互いに対面するようになっている。加工電極303は、配線314を介してバイポーラ電源315の陰極に接続され、また、フランジ310はブラシ電極302及び配線313を介してバイポーラ電源315の陽極に電氣的に接続されている。なお、ブラシ電極302をフランジ310に直接接続させる必要はなく、例えば、保持部と駆動機構とを連結するシャフト（図示せず）にブラシ電極302を取り付け、シャフト及び保持部を介してフランジ310に給電するようにしてもよい。この場合、シャフトは駆動機構と電氣的に絶縁する必要がある。

次に、上述した電解加工装置を用いてフランジ310を電解加工する工程について説明する。

まず、バイポーラ電源315のスイッチを入れて、加工電極303の面積に対して $500\text{mA}/\text{cm}^2$ となるように出力電流を設定し、さらに定電流(CC)に設定する。そして、ブラシ電極302と加工電極303との間にパルス電圧を印加する。次いで、駆動機構の電源を入れ、駆動機構によりフランジ310を回転させつつ、Z軸に沿ってフランジ310を下方に移動させ、加工電極303に取り付けられたイオン交換体305にガスケット部310aを接触させる。ガスケット部310a（フランジ310）がイオン交換体305に接触した時点で電解加工が開始され、ガスケット部310aの研磨が進行する。加工時間は、ガスケット部310aに要求される平坦度に応じて調節すればよい。通常の実施形態では、加工に要する時間は10秒～5分程度である。

このようにして加工されたガスケット部310aには鏡面仕上げが施され、ピットなどの欠陥のない極めて平坦度の高い加工面が得られる。したがって、本実施形態に係る電解加工装置によって加工されたフランジ310によれば、フランジ310を介して接続された配管の内部の気密性を良好に維持することができる。また、本実施形態では、純水を使用しているため、クリーンな環境で加工することができる。したがって、電解加工後の洗浄工程や脱脂工程などが不要となり、作業時間を短縮することが可能となる。

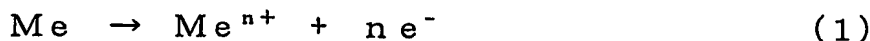
本実施形態のように、純水または超純水のような液自身の抵抗値が大きい液体を使用する場合には、イオン交換体を被加工物の表面に「接触させる」ことが好

ましいことは前述と同様である。

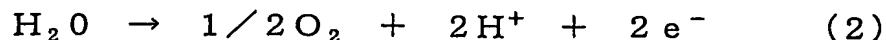
本実施形態に係る電解加工方法では、上述したように、イオン交換体 305 及び被加工物（フランジ）310 に液体（純水）306 を供給しつつ、加工電極 303 と給電電極 302 との間にパルス電圧が印加される。ここでいうパルス電圧とは、通常の電気化学的反応で用いられる連続的な直流電流（DC）ではなく、周期的に変動する電圧（電位）を意味する。

本実施形態では、パルス電圧を印加するための電源としてバイポーラ電源を使用しているが、これに限らず、他の構成を有する電源を用いてもよい。例えば、タイマー及びリレー制御により周期的に通電をオンオフさせる直流電源を用いてもよい。また、工場や家庭に供給されている 50/60 Hz の交流電源を、ダイオードを組み込んだ回路に連結し、交流電流を半波カットするようにしてもよい。さらに、交流電源、絶縁トランスと、直流電源とをつないだ回路を形成し、交流電圧にバイアス電圧をかけてパルス電圧を形成させてもよい。サイリスター、コンデンサー、ダイオードを用いて周期的に変動する電圧（電位）が供給できる手段であってもよい。また、一般的に市販されているスイッチング電源を使用することもできる。波形を制御できるプログラマブル電源やシーケンス制御電源が特に好ましく利用できる。

ここで、パルス電圧を印加することがピット発生を抑制していると考えられる原理について説明する。ピットの発生は、電解反応場におけるガス、特に気泡と密接な関係があると考えられる。水素、酸素、空気の何れが気泡として電解反応場に存在してもピットの発生を促進する。金属（被加工物）に正の電位を与えたときに金属が溶解する電解反応は次の通りである。



上記（1）の反応は液体中で起こるため、水を酸化分解して酸素を発生する下記反応と競合する。



上記（2）の反応は金属の表面で起こり、金属に正の電位を与えている間、つまり金属が陽極となっている間に金属表面の特定点で上記反応が進行する。上記反応（2）が進行すると、酸素は金属の表面上の特定点において気泡に成長し、

この気泡がピットを形成させる原因になると考えられる。気泡がピットを形成させる原理は現時点では解明されていないが、一種の点腐食であると考えられる。本発明者らが行った研究では、このピットが形成される原理は、放電による金属表面でのクレーター発生とは全く異なるものである。放電の場合では、瞬間的に大量の電流が流れるが、このような現象はイオン交換体を用いた金属の電解加工では全く見られない。

電解加工時に金属の表面に気泡が滞留すると、金属表面の部分的な腐食、すなわち点腐食が起こる。本発明では、パルス電圧を印加することによって、この酸素が発生する特定点に断続性を持たせることができ、気泡成長が抑制され、結果的にピットの発生が抑制されると考えられる。すなわち、パルス電圧を印加している間は、正電位のピークと次の周期の正電位のピークでは必ずしも金属の表面の同じ場所に酸素発生点が現れないため、酸素が気泡として成長するのが抑制される。

パルス電圧を印加することによってピットの発生が抑制される原理は、さらに、一旦発生した気泡を液体中に逃がす時間を与えることができる点からも説明できる。すなわち、金属の表面に気泡を滞留させないことがピットの発生を抑制するための重要なポイントである。本実施形態では、パルス電圧の最低電位を周期的に0にすることによって、金属の表面に一旦発生した気泡を液体中に逃がす時間を与えることができる。さらに、パルス電圧の最低電位を周期的に負の電位にすることで、金属の表面に付着している気泡（酸素）を消すことができる。すなわち、金属の表面において反応式（2）の逆反応を起こさせ、気泡として存在する酸素を水に還元させる反応を起こさせることで金属の表面から気泡を消すことができる。

パルス電圧がピットの発生を抑制する原理は、さらに、パルス電圧がイオン交換体と金属との電気的吸着力を緩和させる効果からも説明できる。電解加工時に正の電位が金属に与えられると、イオン交換体の表面は強く金属に密着する。このため、イオン交換体と金属との接触面では通水性が著しく悪くなる。この現象は、後述する隔膜質のイオン交換体を使用するとさらに顕著になる。したがって、気泡がイオン交換体と金属との間に閉じ込められやすくなり、ピットが発生しや

すくなると考えられる。金属の電位が0又は負の電位となった時点でこの電氣的吸着力は失われるため、イオン交換体と金属との接触面における通水性が回復される。このようにして、パルス電圧を印加する電解加工では、金属とイオン交換体との接触面の通水性が周期的に回復するため、気泡が金属の表面にとどまらず、ピットの発生を防止することができると考えられる。

図17に示す本実施形態では、パルス電圧の波形として、方形波、サイン波、三角波、のこぎり波、ステップ波等が使用される。図18A乃至図18Dは、本実施形態に係るパルス電圧のパルス波形の例を示す図である。なお、図18A及び図18Bに示す方形波、又は図18C及び図18Dに示すサイン波が好ましく使用される。方形波とサイン波の電源が最も製造しやすく、電源製造コストも安価であり、最も実用的だからである。

パルス電圧の正電位のデューティ比は、10%から97%までの範囲内にあることが好ましい。ここで、デューティ比(D)とは、パルス電圧1周期当りの正電位に維持される時間をパーセントで表したものであり、次の式で計算される。

$$D = T_p / T_{tot} \times 100 \quad (3)$$

(T_p ; パルス幅、 T_{tot} ; 周期)

デューティ比が10%未満であると、被加工物310に正の電位を与える時間が短くなり、電解加工時の加工レートが遅くなる。このため、電解加工が完了する時間が長くなってしまい、実用上好ましくない。またデューティ比が97%を超えると、被加工物310の表面にピットが発生しやすくなり、製品の不良品化を招いてしまう。本実施形態では、パルス電圧のデューティ比は、好ましくは10~80%であり、さらに好ましくは10~50%である。

この場合、負の電位電流はないことが望ましい。これは、負の電流が流れることにより、銅等の被加工物の表面に水素ガスが発生するので、ピット発生の原因と考えられるためである。すなわち、図18Aに示すように矩形波にバイアスをかけて正電位電流のみにするか、図18Dに示すように正電位に半波整流したサイン波を用いるのが望ましい。

また、サイン波よりも、方形波(矩形波)を用いた方が、ピットの発生が少ないことが実験結果から判っている。

なお、被加工物 310 に負の電位を与える場合には、この負の電位で流れる電氣量を、正の電位で流れる電氣量に対して 50% 未満にすることが好ましい。負の電位で流れる電氣量を 50% 以上にすると、いわゆる交流に近い電流になり、イオン交換体 305 に逆の電流（負の電位の電流）が流れるため、被加工物 310 から溶解した加工生成物がイオン交換体 305 に保持されなくなる。この負の電位で流れる電氣量は 40% 以下にすることがさらに好ましく、さらに 30% 以下であることが好ましい。

本実施形態では、被加工物 310 とイオン交換体 305 との接触面に流れる電流の電流密度は、 $0.1 (100 \text{ mA}) \sim 100 \text{ A/cm}^2$ 以下であることが好ましい。ここで、電流密度とは、パルス電圧のピーク電圧での電流密度ではなく、実効値での電流密度を意味する。 100 mA/cm^2 未満の低い電流であると、ピットの発生を防止する効果が得られない。すなわち、電流密度が 100 mA/cm^2 未満であると、被加工物 310 の電解反応（上記（1）の反応）よりも、水の酸化反応（上記（2）の反応）が優先的に起こり、酸素が多く発生する。この酸素に代表される気体の発生量が多くなると、気体（ガス）の発生に伴い、ピット等の欠陥が被加工物 310 の表面に多く発生し始める。

一方、 100 mA/cm^2 以上の高い電流密度にすると、ガス（酸素）の発生が抑制される。その理由は、被加工物 310 の表面への水の物質移動が律速になるためである。被加工物 310 の電解反応では、金属自身が溶解するのみであるためこのような物質移動律速の問題はない。このため、電流密度が高いほど酸素が発生せず、ピットの発生が抑制される。さらに腐食の観点からみると、 100 mA/cm^2 未満であると、電解加工を行っているときに被加工物 310 の表面が部分的に腐食され、加工する金属表面に欠陥を生み出してしまう。 100 mA/cm^2 以上の電流を通電させることにより、被加工物 310 の加工面の全体に亘って溶解が一様に進行し、均一な加工が実現される。

なお、通電させる電流密度が 100 A/cm^2 を超えると、抵抗発熱により液体 306 の沸騰や、イオン交換体 305 の劣化を招き、さらには、被加工物 310 の表面にダメージを与えてしまう。また、液体 306 が沸騰すると気泡が発生し、上述したガスピットが生じやすくなる。また、イオン交換体 305 が高温になる

と、軟化、溶解、亀裂等が起こり、被加工物 310 の加工工程に各種の問題を発生させる。さらに、電解加工時の電圧が上昇すると、直接消費電力に影響し、電解加工のランニングコストを増大させ、電源等の初期コストを増大させることになる。このような観点から、本実施形態では、電解加工時の好ましい電流密度は、 $0.5 \sim 50 \text{ A/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.8 \sim 20 \text{ A/cm}^2$ である。

本実施形態では、パルス電圧の 1 周期において正電位となる時間は、 $50 \mu\text{s} \sim 7 \text{ s}$ である。すなわち、図 18A～図 18D で示すパルス幅 T_p は、 $50 \mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下であることが好ましい。パルス電圧の 1 周期において正電位となる時間が $50 \mu\text{s}$ 未満であると、パルス電圧を高周波数で印加することを意味し、電位が高速で変動することになる。イオン交換体を用いた超純水中での金属の電解加工では、金属（被加工物）の溶解反応、イオン交換体中における各種イオン（金属イオン、 H^+ など）の移動及び置換の化学反応速度が律速になるため、電位の変動速度が早くなると、金属の電気化学的溶解反応が電位の変動に追いつかなくなる。したがって、金属が部分的に溶解し、金属の表面にピットのような欠陥を生じやすくなる。また、パルス電圧の周波数を高くするためには、複雑な構造の電源が必要となり、初期コストが高くなるという問題がある。

一方、パルス電圧を印加するとき、電圧の 1 周期（1 サイクル）において正電位となる時間が 7 s を超えると、直流電圧を印加したときと同じような現象が進行する。すなわち、陽極において酸素の気泡が成長し、これが金属表面に滞留してしまい、結果的にピット等の欠陥が生じやすくなると考えられる。パルス電圧の 1 サイクルあたりの正電位に維持する時間を 7 s 以下にすることにより、酸素が連続的に発生することが防止され、さらに、一旦発生した酸素の気泡が金属表面から脱離する時間を与えてやることができる。本実施形態によれば、パルス電圧の 1 サイクル当りの正電位となる時間を $50 \mu\text{s} \sim 7 \text{ s}$ にすることにより、被加工物 310 の加工がスムーズに進行し、かつ欠陥のない表面仕上げ加工が可能となる。なお、パルス電圧の 1 サイクルあたりの正電位となる時間を $100 \mu\text{s} \sim 1 \text{ s}$ に維持することが好ましく、さらに $500 \mu\text{s}$ 以上、 500 ms 以下、好ましくは 300 ms 以下、更に好ましくは 100 ms 以下に維持することが好ましい。

本実施形態では、被加工物 310 とイオン交換体 305 との間に液体 306 を供給しながら被加工物 310 の加工が行われる。本実施形態における液体 306 とは、水を主成分とした水溶液を意味する。液体 306 には、塩類、界面活性剤、金属キレート剤、金属表面処理剤、無機酸、有機酸、アルカリ等、酸化剤、還元剤、研粒等の各種添加剤が含まれていてもよい。これらの添加剤は、加工される金属の種類、用途に応じて適宜選択することができる。また、添加剤は、次のような目的で使用する事ができる。

例えば、金属の電解加工時に起こる局所的な電解集中を防ぐために添加剤を使用することができる。ここで、平坦な加工面を得るための重要な要素として、「加工面全面の各点に於いて除去加工速度が均一である」という点が挙げられる。ある単一の電気化学的な除去反応が生じている状況下に於いて、局所的な除去加工速度の差が生じる原因としては、反応種の局所的な集中が考えられる。さらに、反応種が局所的に集中する原因としては、電解強度の偏りや反応種であるイオンの被加工物表面近傍での分布の偏りが考えられる。そこで、被加工物とイオン交換体との間に、イオン（例えば水酸化物イオン）の局所的な集中を防ぐ役割を果たす添加剤を存在させることで、イオンの局所的な集中を抑えることができる。

電解加工時の加工レート（加工速度）を上げたいときには、被加工物（金属）と反応して金属キレートを形成するキレート剤を添加することができる。キレート剤を添加することにより、機械的強度の極めて弱い金属キレートの層が金属の表面に形成され、イオン交換体が接触するだけで金属の除去が可能となる。この場合、電気化学的反応によって金属をイオン化させると共に、キレート剤による純粋な化学反応によっても金属がイオン化されるため、より早く金属を加工することができる。

加工する金属によっては、金属の表面に不動態膜が形成される場合がある。この不動態膜は電解反応を阻害するため、電解加工が困難になる。このような場合には、不動態膜の形成を抑制する還元剤を液体に添加してもよい。また、被加工物がチタン、アルミニウムなどの場合には、金属酸化物の不動態膜が被加工物の表面に形成される。この金属酸化物の不動態膜は、非常に強固で、しかも、不動態膜の形成を抑制することが難しく、このため、電気化学的反応のみで上記金属

を加工することが難しい。このような場合には、液体に研粒を添加剤として加えることにより不動態膜に傷をつけ、この傷部分から電解加工を進行させるようにしてもよい。このように、液体には各種の添加剤が含まれていてもよい。

なお、液体に加える添加剤の量はできるだけ少なくすることが好ましく、また、液体306の電気伝導度は $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。液体306の電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると、クリーンな環境で被加工物を加工するという本来の目的からずれてくる。すなわち、添加剤の量が多いほどクリーンな加工環境が崩れてしまい、廃液処理の問題や、被加工物310のコンタミネーション等が懸念される。このような観点から、液体306は電気伝導度が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水であることがさらに好ましい。純水を使用して電解加工を行うことで、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができ、これによって、電解加工後の洗浄工程を簡素化することができる。通常の機械加工に要求される程度の平坦化及び鏡面仕上げであれば、液体として純水を使用すれば十分である。

また、液体306は、例えば、電気伝導度が $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の超純水であることがさらに好ましい。例えば、半導体デバイスに使用される金属の電解加工を行う場合、半導体デバイスは不純物の影響を受けやすいため、液体として超純水を使用することが好ましい。本加工方法を用いて半導体デバイスの金属を加工する場合は、さらに、脱気された液体を用いることが好ましい。脱気の程度としては、溶存酸素が 5ppm 以下、好ましく溶存酸素が 1ppm 以下であり、さらに好ましくは溶存酸素が 100ppb 以下である。これは溶存酸素が低いほど、製品となる被加工物にピット等の欠陥が生じにくくなるためである。

本実施形態では、電解加工の際に、イオン交換体305と被加工物310との間に液体306が供給されていることが重要である。本実施形態では、イオン交換体305と被加工物310との間に液体を供給するために、イオン交換体305と被加工物310を液体306中に浸漬させている。なお、液体を供給する手段を用いて、被加工物310及びイオン交換体305が常に液体306に接触しているようにしてもよい。基本的には、加工されているときに、互いに接触している被加工物310の表面とイオン交換体305の表面とが液体306によって

囲まれていればよい。

ここで、加工目的によっては、イオン交換体 305 として、性質の異なる複数のイオン交換体を組み合わせて用いてもよい。例えば、硬度が高く、良好な表面平滑性を有するフッ素系のイオン交換体（イオン交換膜）と、素材として不織布を用いたイオン交換容量が大きいイオン交換体とを組み合わせたイオン交換体を用いることができる。

図 19 を参照して、性質の異なる 2 種類のイオン交換体を組み合わせた本発明の第 4 の実施形態に係る電解加工について説明する。図 19 は、フッ素系のイオン交換体（隔膜質のイオン交換膜）と、素材として不織布を用いたイオン交換体（多孔質のイオン交換体）とを組み合わせたイオン交換体を用いて電解加工を行う様子を示す模式図である。

図 19 に示すように、加工電極 303 には、多孔質のイオン交換体 305A が取り付けられ、このイオン交換体 305A の表面には隔膜質のイオン交換体 305B が取り付けられている。給電電極 302 は被加工物（金属）301 に電氣的に接続されている。被加工物 301 の表面はイオン交換体 305B に接触し、イオン交換体 305B と被加工物 301 との間には超純水等の液体 306 が供給されている。加工電極 303 と給電電極 302 との間には電源 317 によりパルス電圧が印加されている。

被加工物 301 とイオン交換体 305B とは、被加工物 301 の表面に形成されている凸部 301a, 301b, 301c において接触している。被加工物 301 には電源 317 から正の電位がパルス状に与えられているので、被加工物 301 の凸部 301a, 301b, 301c は電解反応を起こして溶解し、溶解した加工生成物（金属イオンなど）はイオン交換体 305B を通過した後、イオン交換体 305A に捕捉される。被加工物 301 の表面の凹部 301d, 301e は、純水または超純水等の電気伝導度が低い液体 306 に接触しているため、ここでは被加工物 301 の電気化学的溶解反応は進行しない。このようにして、被加工物 301 はその表面の凸部 301a, 301b, 301c から優先的に除去されるため、被加工物 301 の表面の平坦化が進行する。

上述したように、被加工物 301 から溶解した加工生成物は、イオン交換体 3

05Bを通過し、次いで、多孔質のイオン交換体305Aに、金属イオン、金属酸化物又は金属水酸化物の形で捕捉される。したがって、液体306は不純物がほとんど存在しない状態に維持され、しかも、被加工物301に不純物が付着してしまうことが防止でき、加工後の被加工物の洗浄を簡素化することができる。また、本実施形態は、電解液を用いた従来の電解加工方法の原理と異なるため、金属膜表面への粘着層の形成やその厚さ管理などは必要ない。したがって、本実施形態では、電解加工時の運転管理を著しくシンプルにでき、かつ、凸部のみを選択的に除去できる。

フッ素系のイオン交換体305Bは、硬度が高く、表面平滑性を有し、耐薬品性に優れていて、引張り強さも高いため、被加工物と接触させるイオン交換体として特に好ましく使用される。ここで、「硬度が高い」とは、剛性が高く、かつ圧縮弾性率が低いことを意味する。硬度が高いイオン交換体305Bを用いることにより、被加工物301の表面の微細な凹凸にイオン交換体305Bが倣いにくくなるため、被加工物301の表面の凸部301a, 301b, 301cのみを選択的に除去しやすい。また、「表面平滑性を有する」とは、表面の凹凸が小さいことを意味する。すなわち、イオン交換体305Bが、被加工物301の表面の凹部301d, 301eに接触しにくくなるため、凸部301a, 301b, 301cのみを選択的（優先的）に除去しやすくなる。

一般に、電解加工により金属の平坦化を行う場合、被加工物とイオン交換体とを互いに接触させながら相対運動させるため、イオン交換体の繊維のほつれ、切れ屑、こすり屑等が生じやすい。また、電解加工を行っている間は、被加工物とイオン交換体との間に電氣的な吸引力が働くため、これらの間に作用する磨耗力が大きくなる。そこで、本実施形態のように、硬度が高く、良好な表面平滑性を有するフッ素系のイオン交換体305Bを被加工物301の表面と接触する部分に配置することによって、イオン交換体305A, 305Bのほつれなどが防止できる。

フッ素系のイオン交換体305Bの種類は特に限定されない。例えば、パーフルオロスルホン酸樹脂、いわゆるナフィオン（デュポン社の登録商標、以下同じ）として知られているものをイオン交換体305Bとして使用することができる。

ナフィオンのような滑らかな表面を有するイオン交換体を用いることによって、極めて平坦度の高い加工面を得ることができる。また、フッ素系のイオン交換体 305B と、イオン交換容量の大きいイオン交換体（不織布イオン交換体） 305A とを組み合わせることで、フッ素系のイオン交換体 305B を通過した被加工物のイオンを、不織布イオン交換体 305B に保持させることができる。

被加工物 301 は、正の電位を与えられたときに、下記反応式によって電解反応を起こすものであればよい。また、被加工物 301 は、単成分の金属であってもよく、多成分を含む金属合金であってもよい。



ここで、Me は被加工物 301 である金属を表し、 Me^{n+} は被加工物が溶解したときの金属イオンを示す。Me の例として、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Mo、Ti、または機械加工に用いられる一般的なステンレス合金、真鍮、アルミニウム合金、インコネル等の各種金属または金属合金が挙げられる。

電解反応により被加工物 301 から溶解した加工生成物は、 Me^{n+} の状態でイオン交換体 305B を通過した後、イオン交換体 305A に保持され、金属イオン、金属酸化物、金属水酸化物を形成して、イオン交換体 305A に付着する。図 19 に示すように、加工電極 303 は、イオン交換体 305A、305B を挟んで被加工物 301 の表面の反対側に配置される。ここで、加工電極 303 及び給電電極 302 は、電解反応により、酸化または溶出が一般に問題となる。このため、加工電極 303 の素材としては、電気化学的に安定な金属が用いられ、一般的には、白金、イリジウム、ルテニウムなどの貴金属、又はこれらの導電性を有する酸化物を用いることができる。

給電電極 302 としては、カーボンスチール、チタン、ステンレス等の金属を下地として用い、その表面に白金、イリジウム、ルテニウムなどの金属を電気めっき、CVD、焼成等によりコーティングしたものを用いることができる。なお、被加工物に正または 0 の電位のみを与える場合は、電解反応に起因する給電電極 302 の腐食の問題を考慮する必要がない。したがって、給電電極 302 として、ステンレス、銅、真鍮、カーボンスチール等の安価な金属をそのままの状態で用いることができる。

図19に示すように、本実施形態においては、加工電極303は、イオン交換体305A、305Bによって被加工物301及び液体306から隔離される。したがって、電解反応によって被加工物301の表面から溶解した加工生成物は、金属イオン、金属酸化物または金属水酸化物の形で除去され、イオン交換体305Aに捕捉される。このように、除去された加工生成物がイオン交換体305Aに保持されるため、加工に使用されている純水などの液体を汚染することがない。したがって、加工された金属製品は常にクリーンに維持され、電解加工後の洗浄工程が省かれる。

次に、本発明の第5の実施形態に係る電解加工装置について図20を参照して説明する。図20は本発明の第5の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。本実施形態は、円筒状の金属の内面を研磨する電解加工装置に本発明を適用した例である。以下、本実施形態に係る電解加工装置を用いて水圧シリンダーの内周面を研磨する場合について説明する。

本実施形態に係る電解加工装置は、給電電極としてのブラシ電極302と、加工電極303と、ブラシ電極302と加工電極303との間にパルス電圧を印加する電源321と、純水などの液体306を内部に貯留させる液槽311と、水圧シリンダー320を固定するためのクランプ322及び回転台323とを備えている。

被加工物である水圧シリンダー320は、回転台323上に設けられたクランプ(チャック)322により把持されている。回転台323はシャフト324を介して回転機構(図示せず)に接続されており、クランプ322に把持された水圧シリンダー320は、この回転機構によって回転するようになっている。水圧シリンダー320は、その中心が回転台323の回転中心点と一致するようにクランプ322により位置決めされている。なお、水圧シリンダー320の回転速度は、10～1000rpmに設定される。

回転台323及びクランプ322は、液槽311の内部に配置されている。液槽311の内部には液体306が満たされており、クランプ322に把持された水圧シリンダー320と回転台323とは、いずれも液体306中に浸漬されている。なお、回転台323と回転機構とを連結するシャフト324は、液槽31

1の底部を貫通するため、液槽311から液体306が漏れ出さないようにシャフト324には軸封機構326が設けられている。

回転台323の上方には、シャフト324の延長線上に沿って延びる電極固定軸325が配置されている。この電極固定軸325は、駆動機構（図示せず）に連結されており、この駆動機構により、電極固定軸325は、Y方向及びZ方向に移動する。電極固定軸325の下端近傍には加工電極303が固定されており、この加工電極303にはイオン交換体305が取り付けられている。電極固定軸325は、配線314を介して電源321の陰極に接続される。電極固定軸325は導電性を有しているため、加工電極303は、電極固定軸325及び配線314を介して電源321の陰極に電氣的に接続される。

給電電極としてのブラシ電極302は、シャフト324の外周面に接触するように液槽311の外部に配置されている。このブラシ電極302は、配線313を介して電源321の陽極に接続される。シャフト324、回転台323及びクランプ322は、いずれも導電性を有しているため、クランプ322に把持された水圧シリンダー320は、電源321の陽極に電氣的に接続される。なお、シャフト324と回転機構とは、互いに電氣的に絶縁されている。

次に、上述した本実施形態に係る電解加工装置を用いて水圧シリンダー320を電解加工する工程について説明する。

まず、液槽311の内部を満たす液体306中に水圧シリンダー320を沈め、クランプ322により水圧シリンダー320を把持させる。その後、回転機構により、所定の回転速度で水圧シリンダー320を回転させる。次いで、電極固定軸325をZ軸に沿って下降させ、加工電極303及びイオン交換体305を水圧シリンダー320の内側に位置させる。さらに、電極固定軸325をY方向に沿って移動させ、イオン交換体305を水圧シリンダー320の内周面に接触させる。なお、イオン交換体305が水圧シリンダー320の内周面に接触した時点を把握するために電流や抵抗の変化を参考にするのが好ましい。

電源321は、予め所定の定電流（CC）を出力するように設定されている。イオン交換体305が水圧シリンダー320に接触していることを確認した後、電源321のスイッチを入れる。そして、電源321によってブラシ電極（給電

電極) 302と加工電極303との間にパルス電圧を印加し、これにより、電解加工が開始される。電解加工を行っている間、電極固定軸325は上下方向に移動され、水圧シリンダー320の内周面の全体が加工される。

次に、本発明の第6の実施形態に係る電解加工装置について、図21及び図22を参照して説明する。本実施形態は、前述の図6に示す電解加工装置114に本発明を適用した例である。

図21は電解加工装置を模式的に示す斜視図である。図22は電解加工装置の断面図である。図21及び図22に示すように、電解加工装置は、回転シャフト340と、回転シャフト340の自由端に垂設されて基板Wを下向き（フェイスダウン）に吸着保持する基板保持部342と、回転シャフト340を上下方向かつ水平面に沿って往復移動させる駆動機構（図示せず）と、矩形状の電極テーブル346の上面に載置された複数の給電電極302及び加工電極303と、給電電極302と加工電極303との間にパルス電圧を印加する電源348とを備えている。

上述した駆動機構は、回転シャフト340を回転させるためのモータ（図示せず）を備えており、このモータにより回転シャフト340を介して基板保持部342に保持された基板Wが回転するようになっている。本実施形態では、電極テーブル346の大きさは、基板保持部342に保持される基板Wの外径よりも一回り大きな大きさに設定されている。なお、上述した駆動機構は、従来のCMP装置に用いられている駆動機構を用いてもよい。

本実施形態に係る基板保持部342は、真空圧により基板Wを吸着する、いわゆる真空チャック方式を採用しているが、これに限らず、例えば、つめにより基板を保持する機械式チャックを用いてもよい。この場合、基板に接触するつめが加工を阻害してしまうため、加工時に基板に対するつめの位置を移動させ、基板全面が均一に加工されるようにすることが好ましい。

図21に示すように、複数の給電電極302及び加工電極303は、互いに平行に電極テーブル346の上面に配置されている。隣り合う給電電極302及び加工電極303は、電源348の陽極と陰極とに交互に接続されている。すなわち、給電電極302は配線313を介して電源348の陽極に接続され、加工電

極 3 0 3 は配線 3 1 4 を介して電源 3 4 8 の陰極に接続される。このように、本実施形態では、給電電極 3 0 2 と加工電極 3 0 3 とが並列かつ交互に配置される。なお、電極テーブル 3 4 6 は、シャフトを介して図示しない水平運動機構に連結されており、この水平運動機構によって電極テーブル 3 4 6 が水平運動する。この水平運動は、往復直線運動でも、いわゆるスクロール運動（非自転円軌道運動）でもよく、さらには自転運動でも良い。

それぞれの給電電極 3 0 2 及び加工電極 3 0 3 の上部にはイオン交換体 3 0 5 が取り付けられている。このイオン交換体 3 0 5 は、多孔質のイオン交換体 3 0 5 A と、隔膜質のイオン交換体 3 0 5 B とから構成されている。加工電極 3 0 3 の上面には多孔質のイオン交換体 3 0 5 A が取り付けられており、このイオン交換体 3 0 5 A と加工電極 3 0 3 は、隔膜質のイオン交換体 3 0 5 B により完全に覆われている。

イオン交換体 3 0 5 B は、隔膜質であるため流体は通過させず、イオンのみを通過させる。一方、イオン交換体 3 0 5 A は、多孔質であるため大きなイオン交換容量を有し、さらに、空隙率が高いため、液体や気体を通過させることができる。このような構成によれば、電解反応により発生した加工生成物（銅イオンなど）は、隔膜質のイオン交換体 3 0 5 B を通過し、多孔質のイオン交換体 3 0 5 A により捕捉される。したがって、イオン交換体 3 0 5 A としては、できるだけイオン交換容量が大きい素材を使用することが好ましい。

なお、本実施形態では、給電電極 3 0 2 にも、多孔質のイオン交換体 3 0 5 A 及び隔膜質のイオン交換体 3 0 5 B が取り付けられているが、本発明はこれに限られない。すなわち、イオン交換体に代えてカーボンフェルトなどを使用してもよい。また、給電電極 3 0 2 として、カーボンブラシ電極を用いてもよい。給電電極 3 0 2 は、基板 W 上に形成された銅膜 6（図 1 B 参照）に電流を供給することができる材料、手段であれば特に限定されない。

図 2 2 に示すように、給電電極 3 0 2、加工電極 3 0 3 及びイオン交換体 3 0 5 A、3 0 5 B は、電極テーブル 3 4 6 と共に液槽 3 1 1 の内部に配置されている。この液槽 3 1 1 には純水または超純水が満たされており、給電電極 3 0 2、加工電極 3 0 3 及びイオン交換体 3 0 5 A、3 0 5 B は、純水または超純水中に

配置されている。なお、液槽 3 1 1 の底部を貫通するシャフト 3 4 9 には、液体の漏れを防ぐための軸封機構 3 5 2 が設けられている。

加工電極 3 0 3 には、上下方向に延びる複数の通孔 3 5 4 が形成されている。これらの通孔 3 5 4 は、加工電極 3 0 3 と電極テーブル 3 4 6 の上面との接触面に形成された溝状の複数の拡散流路 3 5 5 に連通している。さらに、これらの拡散流路 3 5 5 は、電極テーブル 3 4 6 の下部に設けられた配管 3 5 6 を介して図示しない液体供給源に連通している。このような構成によれば、液体は、液体供給源から、配管 3 5 6、拡散流路 3 5 5 及び通孔 3 5 4 を通してイオン交換体 3 0 5 A に供給される。なお、液体供給源から供給される液体は、液槽 3 1 1 に貯留されている純水または超純水とは異なる液体でも、同じ液体（純水または超純水）でもよい。

このように、イオン交換体 3 0 5 A を流れる液体によって、水（純水または超純水）の電解反応で発生した水素ガスをイオン交換体 3 0 5 A から除去することができる。イオン交換体 3 0 5 A を流れる液体によって搬送される水素ガスが基板 W の銅膜 6 に接触すると、ガスピットが発生する原因となってしまう。そこで、イオン交換体の両端部にチューブ 3 5 8 を設け、このチューブ 3 5 8 によって、水素ガスを捕捉した液体を水素とともに外部に排出させる。したがって、イオン交換体 3 0 5 A を流れる液体及び水素ガスは、液槽 3 1 1 に貯留されている純水または超純水と接触することなく外部に排出される。なお、図 2 1 に示す矢印 A は液体がイオン交換体 3 0 5 A から流出する方向を示す。なお、キャップ 3 5 8 を設けなくてもよく、またイオン交換体 3 0 5 A に供給される液体と液槽 3 1 1 に貯留される液体を同じ（例えば純水）にしてもよい。

ここで、上記イオン交換体 3 0 5 A に供給する液体として再生液を用いることにより、イオン交換体 3 0 5 A に捕捉された加工生成物（銅イオンなど）を除去しつつ、このイオン交換体 3 0 5 A を再生させることができる。この場合、再生液としては、硫酸、塩酸などの強酸性の電解液が使用される。液体供給源から供給された再生液はイオン交換体 3 0 5 A と接触し、このイオン交換体 3 0 5 A に捕捉されている加工生成物を強酸性のプロトンイオンで置換させることでイオン交換体 3 0 5 A が再生される。なお、このようなイオン交換体 3 0 5 A を再生す

るための構成を給電電極 302 にも設けてもよい。

次に、本実施形態における電解加工装置を用いた基板処理（電解加工）について説明する。まず、表面に導電体膜（被加工部）として銅膜 6 を形成した基板 W を表面が下を向くように反転させた状態で基板保持部 342 により吸着保持する。そして、回転シャフト 340 を水平移動させて基板 W を保持した基板保持部 342 を給電電極 302 及び加工電極 303 の直上方の加工位置まで移動させる。次に、基板保持部 342 を下降させ、基板保持部 42 で保持した基板 W を液槽 311 に貯留されている純水または超純水に浸漬させ、更に下降させてイオン交換体 305B の表面に接触させる。この状態で、回転シャフト 340 に連結されたモータ（図示せず）により基板 W を回転させ、同時に水平運動機構により電極テーブル 346 を水平運動させる。なお、この時、基板 W を回転させなくともよい。また、定期的に所定角度（例えば 45° ）ずつ、電極 302, 303 の長手方向に対する角度をずらして加工むらを防ぐようにしてもよい。

そして、電源 348 により給電電極 302 と加工電極 303 との間にパルス電圧を印加し、イオン交換体 305A, 305B により生成された水素イオン又は水酸化物イオンによって、加工電極 303（陰極）において基板 W の表面の銅膜 6 の電解加工を行う。なお、本実施形態では、電解加工中に駆動機構を駆動させて回転シャフト 340 及び基板保持部 342 を Y 方向に移動させる。このように、本実施形態では、電極テーブル 346 を水平運動させ、基板 W を給電電極 302 及び加工電極 303 の長手方向と垂直な方向に移動させながら加工を行う。

電解加工中には、給電電極 302 と加工電極 303 との間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタ部 118（図 6 参照）でモニタして、エンドポイント（加工終点）を検知する。すなわち、同じ電圧（電流）を印加した状態で電解加工を行うと、材料によって流れる電流（印加される電圧）に違いが生じる。したがって、この電流又は電圧の変化をモニタすることでエンドポイントを確実に検知することができる。

なお、モニタ部で給電電極 302 と加工電極 303 との間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタして加工終点を検知するようにした例を説明したが、このモニタ部で、加工中の基板の状態の変化をモニタして、任意に設定した

加工終点を検知したり、加工条件を変化させてもよい。この場合、加工終点は、被加工面の指定した部位について、所望の加工量に達した時点、もしくは加工量と相関関係を有するパラメータが所望の加工量に相当する量に達した時点を目指す。このように、加工の途中においても、加工終点を任意に設定して検知できるようにすることで、多段プロセスでの電解加工が可能となる。

電解加工完了後、電源 3 4 8 の給電電極 3 0 2 及び加工電極 3 0 3 との接続を切り、基板保持部 3 4 2 の回転及び電極テーブル 3 4 6 の水平運動を停止させ、基板保持部 3 4 2 を上昇させ、回転シャフト 3 4 0 を移動させて基板 W を搬送ロボット 1 1 6 (図 6 参照) に受け渡す。そして、必要に応じて反転させた後、ロード・アンロード部 1 1 0 (図 6 参照) のカセットに戻る。

この実施形態の電解加工装置にあっても、パルス電圧の波形として、前述のように、例えば、図 1 8 A 乃至 1 8 D に示す方形波又はサイン波が好ましく使用され、更に図 1 8 A 及び図 1 8 D に示す負の電位電流がない波形がより好ましく使用される。この場合、負の電位電流がないパルス波形として、正電位に維持される時間 (ON 時間) に対して、0 電位に維持されている時間 (OFF 時間) を長くした、いわゆる低デューティ比の波形を使用することが好ましい。これは、OFF 時間における電極と被加工面の相対運動により、ON 時間 (加工中) に発生した気泡が被加工面から排除され、気泡の介在が起因となるピットが減少するためであると考えられる。

図 2 3 に、この種の複数の給電電極 3 0 2 と加工電極 3 0 3 を並列に配置した電極テーブル 3 4 6 を備え、この電極テーブル 3 4 6 を被加工物 (基板) に対してスクロール運動させながら該被加工物に加工を施すようにした電解加工装置を使用し、この電解加工装置に、OFF (最低電位 = 0 V 維持) 時間を一定にし、ON (正電位維持) 時間を変更させてデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合 (On Time)、この電解加工装置に、逆に ON 時間を一定にし、OFF 時間を変更させてデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合 (Off Time)、この電解加工装置に、全体の周期を変えることなく、オン／オフの時間配分を変えてデューティ比を変化させたパルス波形を印加して加工を行った場合 (Duty)、更に、図 2 4 に示すミニ・マルチバー (Mini

Multi-bar) タイプの電極系を有する電解加工装置 360 を使用し、この電解加工装置 360 にデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合 (Mini Multi) におけるピットレベルとデューティ比の関係を示す。

図 24 に示す電解加工装置 360 は、回転 (自転) 自在な円形の電極テーブル 362 を備えており、この電極テーブル 362 の円周方向に沿った所定の位置に、両側に給水ノズル 364 を備えた加工電極 366 と給電電極 368 が交互に配置されている。そして、この電極テーブル 362 を回転させつつ、給水ノズル 364 から純水または超純水を供給して、電極テーブル 362 を回転に伴って移動する加工電極 366 と給電電極 368 と対向する位置に配置され、必要に応じて回転させた基板 W を加工するようにしている。

この図 23 から、デューティ比が 50% 以下の、いわゆる低デューティ比のパルス波形を使用することで、ピットの発生を抑えることができ、デューティ比を更に減少させることで、このピット発生の抑制効果を増大させることができることが判る。

つまり、ピットの発生を抑えるためには、デューティ比を極力下げることが望ましいが、前述のように、デューティ比を下げると、加工レートが低下し、特にデューティ比を 10% 以下まで下げると加工時間が長すぎてしまう。このため、デューティ比は、一般的には 10~97% であるが、10~80% であることが好ましく、10~50% であることが更に好ましい。

次に、本発明に係る電解加工装置を用いてウェハ (基板) の表面に形成された銅膜を加工したときの実施例について図 25 至図 28 を参照して説明する。

(実施例 1)

直径 20 cm のウェハに厚さ 1.5 μ m の銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル (被加工物) とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体を白金板の通電部に積層したものをを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117 (デュポン社登録商標、以下同じ) を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものをを用いた。加工電極及びウェハを超純水で満たされている水槽に水没させ、ウェハを、回転機を用いて 500 rpm で回転させた。

加工電極をバイポーラ電源の陰極に接続し、ブラシ電極（給電電極）を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウェハに接触させた。バイポーラ電源の最低電位を 0 V に設定し、最高電位を 10 V から 40 V に設定し、パルス電圧の波形を方形波に設定した。パルス電圧のデューティ比は 33 %、パルス電圧の正電位維持時間は 10 ms、最低電位の 0 V の維持時間は 20 ms に設定した。このような条件でウェハを加工したときの加工面の SEM 写真を図 25 A 乃至図 25 D に示す。図 25 A 乃至図 25 D は、10 V（図 25 A）、20 V（図 25 B）、30 V（図 25 C）及び 40 V（図 25 D）のパルス電圧を印加したときの加工面の SEM 写真である。この実施例 1 では、直流で電解加工した後述する比較例 1 と比較して、ピットの発生数は著しく減少しており、SEM 観察ではピットはほとんど見られなかった。また、この実施例 1 によれば、方形波のパルス電圧が、ピットの数を低減させるために効果的であることが判った。

（実施例 2）

直径 20 cm のウェハに厚さ 1.5 μ m の銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル（被加工物）とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものをを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117 を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものをを用いた。加工電極及びウェハは超純水で満たされている水槽に水没させ、ウェハを、回転機を用いて 500 rpm で回転させた。加工電極をバイポーラ電源の陰極に接続し、ブラシ電極（給電電極）を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウェハに接触させた。バイポーラ電源のパルス波を定電流モードに設定し、加工電極の面積換算で正電位時に 80 mA/cm² から 1 A/cm² の電流が流れるように設定した。パルス電圧のデューティ比は 50 %、周波数は 50 Hz、最低電位は 0 V に設定した。このような条件でウェハを加工したときの加工面の SEM 写真を図 26 A 乃至図 26 D に示す。80 mA/cm²（図 26 A）、240 mA/cm²（図 26 B）でウェハを加工した場合には、ピット又は表面損傷が観察された。700 mA/cm²（図 26 C）及び 1 A/cm²（図 26 D）で加工したウェハには損傷またピットが見られず、電流密度 500 mA/cm² 以上の条件が好まし

いことが明らかである。このように、本実施例2によって、電流密度には適値があることが判る。

(実施例3)

直径20cmのウェハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル（被加工物）とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体としてNafion117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウェハは、3 μ S/cmの純水で満たされている水槽に水没させ、回転機を用いてウェハを500rpmで回転させた。電源としてスライダックを準備し、スライダックの電源の出力側にダイオードを取り付け、負電位の半波をカットした。ダイオード出力側をブラシ電極に接続し、ブラシ電極は回転するウェハに接触させた。スライダックの入力電源として50Hz、100Vの施設電源を用いた。スライダックの出力側の電圧（実行値）が70Vになるように設定した。ウェハには、50Hzサイン波の負電位をカットしたパルス電圧が印加された。この条件で加工したときのウェハ加工面のSEM写真を図27に示す。銅は約700nm除去されており、この加工面でのピットは見られなかった。本実施例3によれば、3 μ S/cmの純水を使用した場合でも、ピットの発生を防止するのに効果があることが判った。また、サイン波の一部を利用した波形でも効果があることが判った。

(実施例4)

直径20cmのウェハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル（被加工物）とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体としてNafion117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウェハは、3 μ S/cmの純水で満たされている水槽に水没させ、回転機を用いてウェハを500rpmで回転させた。電源としてバイポーラ電源を用い、加工電極の面積換算で2.4A/cm²の電流が流れるように設定し

た。バイポーラ電源のパルス電圧は、最低電位 0 V、デューティ比 50 %、正電位維持時間 10 ms の方形波に設定した。この条件で電解加工したウェハの金属表面に発生するピットをレーザー顕微鏡で観察した。発生したピットの数に金属表面 1 cm² 当たり 5 万個以下であり、径は 0.5 μm、深さ 0.2 μm 以下であった。同じ電流密度の直流電圧を用いた後述する比較例 2 と比較すると、パルス電圧ではピット数を著しく低減できることが明らかである。

(実施例 5)

回転機に SUS 316 製の 1 インチ高圧配管用のフランジを取り付け、加工電極とフランジを 180 μS/cm の水に浸漬させた。このフランジには、予め旋盤加工で製作したものをを用いた。金属 O リングが設置されるガスケット部は幅 5 ミリの環状溝であり、このガスケット部に有効面積 5 mm × 4 mm の加工電極を接触させた。回転機を 300 rpm で回転させた。バイポーラ電源の陽極をブラシ電極を介して回転機のシャフトに接続し、フランジ全体にパルス電圧が印加されるようにした。バイポーラ電源のパルス波形を定電流モードに設定し、加工電極の面積換算で正電位時に 1 A/cm² の電流が流れるように設定した。パルス電圧の波形には方形波を使用し、デューティ比は 50 %、周波数は 50 Hz に設定した。この条件でフランジのガスケット部を 3 分間加工した。ガスケット部には鏡面が得られていた。また、この加工済みフランジに金属 O リングを設置し、水を用いて 100 MPa の圧力下で漏れ試験を行った結果、水のリークはまったく見られなかった。このことから、180 μS/cm の水を用いた電解加工でも、極めて平坦度の高い被加工面が得られることが判った。

次に、上記実施例の比較例として、従来の電解加工装置を用いてウェハの表面に形成された銅膜を加工したときの例を以下に示す。

(比較例 1)

直径 20 cm のウェハに厚さ 1.5 μm の銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル (被加工物) とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものをを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117 を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものをを用い

た。加工電極及びウェハは超純水で満たされている水槽に水没させ、ウェハを回転機を用いて500rpmで回転させた。加工電極を直流電源の陰極に接続し、給電電極であるブラシ電極を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウェハに接触させた。直流電源を定電圧モード(CV)に設定し、10Vから40Vの電圧を印加した。各DC電圧でウェハを加工した場合の加工面のSEM写真を図28A乃至図28Dに示す。図28A乃至図28Dは、10V(図28A)、20V(図28B)、30V(図28C)及び40V(図28D)の直流電圧を印加した場合の加工面のSEM写真を示す。直流電流で電解加工を行うと、ウェハの銅膜は印加した電圧に比例して加工レートが高くなることが観察されたが、総てのウェハにピットが見られ、ピットの数が多かった。

(比較例2)

直径20cmのウェハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものをを用いた。隔膜質イオン交換体としてNafion117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものをを用いた。加工電極及びウェハは、水槽に貯留された3 μ S/cmの純水に浸漬させ、回転機を用いてウェハを500rpmで回転させた。電源として直流電源(DC)を用い、加工電極の面積換算で2.4A/cm²の電流が流れるように設定した。この条件で電解加工したウェハの金属表面に発生するピットをレーザー電子顕微鏡で観察した。発生したピットの数、金属表面1cm²当たり100万個以上であった。また、ピットの径は0.5~2 μ mと広い分布となっており、深さ0.3 μ mまでのものが見られた。

上述したように、本発明によれば、基板等の被加工物に物理的な欠陥を与えて被加工物の特性を損なうことを防止しつつ、電気化学的作用によって、例えばCMPに代わる電解加工等を施すことができ、これによって、CMP処理そのものを省略したり、CMP処理の負荷を低減したり、更には基板等の被加工物の表面に付着した付着物を除去(洗浄)することができる。本発明は特に高い機械的圧力を加えられない有機系絶縁膜などの低誘電率材料を用いた半導体基板の平坦化

に適する。しかも、純水または超純水のみを使用しても基板を加工することができ、これによって、基板の表面に電解質等の余分な不純物が付着したり、残留したりすることをなくして、除去加工後の洗浄工程を簡略化できるばかりでなく、廃液処理の負荷を極めて小さくすることができる。また、本発明によれば、被加工物の不良品化を招いていたピットの発生を防止することができる。

図29は、前述の図6の示す電解加工装置114として使用される本発明の第7の実施形態における電解加工装置を模式的に示す平面図、図30は図29の縦断面図である。図29及び図30に示すように、本実施形態における電解加工装置434は、上下動可能かつ水平面に沿って往復運動可能なアーム440と、アーム440の自由端に垂設されて基板Wを下向き（フェイスダウン）に吸着保持する基板保持部442と、アーム440が取り付けられる可動フレーム444と、矩形状の電極部446と、電極部446に接続される電源448とを備えている。本実施形態では、電極部446の大きさは基板保持部442で保持する基板Wの外径よりも一回り大きな大きさに設定されている。なお、基板保持部442としては、基板Wを真空吸着して保持する機構を採用した基板保持装置を用いることができる。

可動フレーム444の上部には上下動用モータ450が設置されており、この上下動用モータ450には上下方向に延びるボールねじ452が連結されている。ボールねじ452にはアーム440の基部440aが取り付けられており、上下動用モータ450の駆動に伴ってアーム440がボールねじ452を介して上下動する。また、可動フレーム444自体も、水平方向に延びるボールねじ454に取り付けられており、往復運動用モータ456の駆動に伴って可動フレーム444及びアーム440が水平面に沿って往復運動する。

基板保持部442は、アーム440の自由端に設置された自転用モータ458に接続されており、この自転用モータ458の駆動に伴って回転（自転）できるようになっている。また、上述したように、アーム440は上下動及び水平方向に往復運動可能となっており、基板保持部442はアーム440と一体となって上下動及び水平方向に往復運動可能となっている。

また、電極部446の下方には中空モータ460が設置されており、この中空

モータ460の主軸462には、この主軸462の中心から偏心した位置に駆動端464が設けられている。電極部446は、その中央において上記駆動端464に軸受（図示せず）を介して回転自在に連結されている。また、電極部446と中空モータ460との間には、周方向に3つ以上の自転防止機構が設けられている。

図31Aは本実施形態における自転防止機構を示す平面図、図31Bは図31AのA-A線断面図である。図31A及び図31Bに示すように、電極部446と中空モータ460との間には、周方向に3つ以上（図31Aにおいては4つ）の自転防止機構466が設けられている。図31Bに示すように、中空モータ460の上面と電極部446の下面の対応する位置には、周方向に等間隔に複数の凹所468、470が形成されており、これらの凹所468、470にはそれぞれ軸受472、474が装着されている。軸受472、474には、距離“e”だけずれた2つの軸体476、478の一端部がそれぞれ挿入されており、軸体476、478の他端部は連結部材480により互いに連結される。ここで、中空モータ460の主軸462の中心に対する駆動端464の偏心量も上述した距離“e”と同じになっている。したがって、電極部446は、中空モータ460の駆動に伴って、主軸462の中心と駆動端464との間の距離“e”を半径とした、自転を行わない公転運動、いわゆるスクロール運動（並進回転運動）をすることにより、基板Wに対する相対運動を行うようになっている。

次に、本実施形態における電極部446について説明する。図32は電極部446の縦断面図である。図29及び図32に示すように、電極部446は、X方向（図29参照）に延びる複数の電極部材482を備えており、これらの電極部材482は平板状のベース484上に並列に等ピッチで配置されている。

図32に示すように、各電極部材482は、電源に接続される電極486と、電極486の表面を一体的に覆うイオン交換体（イオン交換膜）490とを備えている。イオン交換体490は、電極486の両側に配置された保持プレート485により電極486に取り付けられている。

本実施形態では、隣り合う電極部材482の電極486に、電源の陰極と陽極とが交互に接続されている。例えば、電極486a（図32参照）を電源448

の陰極に接続し、電極 4 8 6 b (図 3 2 参照) を陽極に接続する。例えば、銅を加工する場合においては、陰極側に電解加工作用が生じるので、陰極に接続した電極 4 8 6 a が加工電極となり、陽極に接続した電極 4 8 6 b が給電電極となる。このように、本実施形態では、加工電極 4 8 6 a と給電電極 4 8 6 b とが並列に交互に配置される。

なお、加工材料によっては、電源の陰極に接続される電極を給電電極とし、陽極に接続される電極を加工電極としてもよいことは前述と同様である。

このように、加工電極 4 8 6 a と給電電極 4 8 6 b との双方を電極部 4 4 6 の Y 方向 (電極部材 4 8 2 の長手方向と垂直な方向) に交互に設けて基板 W に対面させることで、基板 W の導電体膜 (被加工物) に給電を行う給電部を設ける必要がなくなり、基板 W の全面の加工が可能となる。また、電極 4 8 6 間に印加される電圧の正負をパルス状 (例えば、方形波又はサイン波あるいはそれらの一部) に変化させることで、電解生成物を溶解させ、加工の繰り返しの多重性によって平坦度を向上させることができる。

図 3 2 に示すように、電極部 4 4 6 のベース 4 8 4 の内部には、被加工面に純水、より好ましくは超純水を供給するための流路 4 9 2 が形成されており、この流路 4 9 2 は純水供給管 4 9 4 を介して純水供給源 (図示せず) に接続されている。各電極部材 4 8 2 の両側には、基板 W の表面に接触する隔壁部材 4 9 6 が設置されている。この隔壁部材 4 9 6 の内部には、流路 4 9 2 に連通する連通孔 4 9 6 a (流体供給部) が形成されており、この連通孔 4 9 6 a を介して純水又は超純水等の液体が基板 W と電極部材 4 8 2 のイオン交換体 4 9 0 との間に供給される。

各電極部材 4 8 2 の電極 4 8 6 の内部には、流路 4 9 2 からイオン交換体 4 9 0 に通じる貫通孔 4 9 9 が形成されている。このような構成により、流路 4 9 2 内の純水又は超純水は、貫通孔 4 9 9 を通ってイオン交換体 4 9 0 に供給される。ここで、純水は、例えば電気伝導度が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水であり、超純水は、例えば電気伝導度が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。

このように、隣り合う電極 4 8 6 に電源 4 4 8 から電圧を印加して加工電極及び給電電極として機能させつつ、基板 W の銅膜 6 (図 1 B 参照) との間に電解質

を含まない純水又は超純水を供給することにより基板Wの表面を電解加工することができる。

なお、純水又は超純水の代わりに電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは、 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは、 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下（比抵抗で $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上）にした液体を使用してもよいことは前述と同様である。

ここで、本発明は、イオン交換体を用いた電解加工に限られるものではない。例えば、加工液として電解液を用いた場合は、電極の表面に取り付けられる加工部材としては、純水や超純水に最適なイオン交換体に代えて、柔らかい研磨パッドや不織布のようなものであってもよい。その場合においても、上述した接触部材や基板保持装置は、良好な加工性能を得る上で有用である。

電極部446を覆うイオン交換体490としては、通水性（通液性）に優れたものを使用することがより好ましい。純水又は超純水がイオン交換体490を通過するように流すことで、水の解離反応を促進させる官能基（強酸性陽イオン交換材料ではスルホン酸基）に十分な水を供給して水分子の解離量を増加させ、水酸化物イオン（もしくはOHラジカル）との反応により発生した加工生成物（ガスも含む）を水の流れにより除去して、加工効率を高めることができる。このような通水性を有する部材としては、例えば、通液性を有するスポンジ状の部材やナフィオン（デュポン社の商標）のような膜状部材に開孔を設けて通水性をもたせるようにしたものを使用することができる。

ここで、すべての電極部材482のイオン交換体490に対して基板Wが均一に接触することが理想的である。本実施形態のように、弾性を有するイオン交換体490を並列に配置した場合には、イオン交換体490がCMPにおける研磨面ほどの剛性を持っていないため、図33Aに示すように、電極部材482と基板Wとの相対運動や純水の供給等により基板Wが傾いて、イオン交換体490に均一に接触しないことが考えられる。特に、基板Wを真空吸着する基板保持部は、基板全面の電極486との接触を制御しようとするため、複数の電極486（イオン交換体490）が配置された場合にはすべての電極486（イオン交換体490）に対して基板Wが均一に接触するように制御することは困難である。

このような観点から、本実施形態では、各電極部材482の両側に隔壁部材4

96を設けている。この隔壁部材496の高さは、電極部材482のイオン交換体490の高さよりも少し低くなるように設定されている。したがって、基板Wを電極部材482のイオン交換体490に接触させた場合には、基板Wの表面が隔壁部材496により支持されることとなる。すなわち、図33Bに示すように、基板Wをある程度イオン交換体490に押し付けた後は、基板Wは隔壁部材496の上面に接触するため、基板Wをそれ以上押し付けようとしても、その押圧力を隔壁部材496が受けるので、基板Wとイオン交換体490との接触面積は変化しない。このように、本実施形態では、基板Wが傾くことが防止され、接触面積が均一になるので、均一な加工を実現することができる。

隔壁部材496の上面には、図33Aに示すように、基板Wの表面と密着しつつ傷つけない程度の弾性を有する材質により形成された緩衝部材498を取り付けることが好ましい。このような緩衝部材498としては、例えば、発泡ウレタンなどの多孔質高分子、不織布や織布などの繊維状のもの、各種研磨パッド等が好適であり、ポリテックスパッド（ロデール社の商標）などを用いることができる。なお、電解液を用いた電解加工を行う場合には、電極を覆うイオン交換体490の代わりに、電極と基板Wの間に研磨パッドなどの通液性の接触部材を介しても良い。

次に、本実施形態における基板処理装置を用いた基板処理（電解加工）について説明する。まず、例えば、図1Bに示すように、表面に導電体膜（被加工部）として銅膜6を形成した基板Wを、表面が下を向くように反転させた状態で、電解加工装置434に搬送し、基板保持部442で真空吸着して保持する。そして、アーム440を揺動させて基板Wを保持した基板保持部442を電極部446の直上方の加工位置まで移動させる。次に、上下動用モータ450を駆動して基板保持部442を下降させ、この基板保持部442で保持した基板Wの銅膜6を電極部446のイオン交換体490（弾性部材）の表面に接触させるとともに、隔壁部材496上部の緩衝部材498（弾性部材）に接触する程度（接触する直前の位置でもよい）で基板Wを位置決め保持する。この状態で、自転用モータ458（第1駆動部）を駆動して基板Wを回転させ、同時に中空モータ460（第2駆動部）を駆動して電極部446をスクロール運動させる。このとき、隔壁部材

496の連通孔496aから基板Wと電極部材482との間に純水又は超純水を供給し、また、各電極部446の貫通孔499を通じて純水又は超純水をイオン交換体490に含ませる。本実施形態では、イオン交換体490に供給された純水又は超純水は各電極部材482の長手方向端部から排出される。

そして、電源448により隣接する電極486間に所定の電圧を印加し、イオン交換体490により生成された水素イオン又は水酸化物イオンによって、陰極側の電極486a（以下、加工電極486aともいう）側において基板Wの表面の銅膜6を溶解除去する電解加工を行う。このとき、加工電極486aと対面する部分において加工が進行するが、基板Wと加工電極486aとを相対移動させることにより基板Wの全面の加工を行っている。電解加工中に印加する電圧は、方形波、サイン波、またはそれらの正の電位のためのパルス波としてもよい。

電解加工中には、電極486間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタ部118（図6参照）でモニタして、エンドポイント（加工終点）を検知する。すなわち、同じ電圧（電流）を印加した状態で電解加工を行うと、材料によって流れる電流（印加される電圧）に違いが生じる。例えば、図34Aに示すように、表面に材料Bと材料Aとを順次成膜した基板Wの該表面に電解加工を施したときに流れる電流をモニタすると、材料Aを電解加工している間は一定の電流が流れるが、異なる材料Bの加工に移行する時点で流れる電流が変化する。同様に、電極486間に印加される電圧にあっても、図34Bに示すように、材料Aを電解加工している間は一定の電圧が印加されるが、異なる材料Bの加工に移行する時点で印加される電圧が変化する。なお、図34Aは、材料Bを電解加工するときの方が、材料Aを電解加工するときよりも電流が流れにくくなる場合を、図34Bは、材料Bを電解加工するときの方が、材料Aを電解加工するときよりも電圧が高くなる場合の例を示している。これにより、この電流又は電圧の変化をモニタすることでエンドポイントを確実に検知することができる。

なお、モニタ部118で電極486間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタして加工終点を検知するようにした例を説明したが、このモニタ部118で、加工中の基板の状態の変化をモニタして、任意に設定した加工終点を検知するようにしてもよい。この場合、加工終点は、被加工面の指定した部位につ

いて、所望の加工量に達した時点、又は加工量と相関関係を有するパラメータが所望の加工量に相当する量に達した時点を目指す。このように、加工の途中においても、加工終点を任意に設定して検知できるようにすることで、多段プロセスでの電解加工が可能となる。

例えば、基板が異材料に達したときに生じる摩擦係数の違いによる摩擦力の変化や、基板の表面の凹凸を平坦化する際、凹凸を除去したことにより生じる摩擦力の変化等を検出することで加工量を判断し、加工終点を検出することとしてもよい。また、被加工面の電気抵抗による発熱や、加工電極と被加工面との間に液体（純水）の中を移動するイオンと水分子の衝突による発熱が生じ、例えば基板の表面に堆積した銅膜を定電圧制御で電解研磨する際には、電解加工が進み、バリア層や絶縁膜が露出するのに伴って、電気抵抗が大きくなり電流値が小さくなって発熱量が順に減少する。したがって、この発熱量の変化を検出することで加工量を判断し、加工終点を検出することとしてもよい。あるいは、異材料に達した時に生じる反射率の違いによる反射光の強度の変化を検出して、基板上の被加工膜の膜厚を検知し、これにより加工終点を検出してもよい。また、銅膜等の導電性膜の内部に渦電流を発生させ、基板の内部を流れる渦電流をモニタし、例えば周波数の変化を検出して、基板上の被加工膜の膜厚を検知し、これにより加工終点を検出してもよい。更に、電解加工にあつては、電極４８６間を流れる電流値で加工レートが決まり、加工量は、この電流値と加工時間の積で求められる電気量に比例する。したがって、電流値と加工時間の積で求められる電気量を積算し、この積算値が所定の値に達したことを検出することで加工量を判断し、加工終点を検出してもよい。

モニタ部１１８は、電解加工完了と判断したとき、電極４８６の電源４４８との接続を切るように制御して、電極４８６の間における電圧の印加を停止する。そして、この後の一定時間、例えば、１～６０秒程度、好ましくは５～３０秒程度、より好ましくは５～１５秒程度、図３５Ａに示すように、基板Ｗをイオン交換体４９０の頂部および隔壁部材４９６の頂部に接触させた状態のまま、自転用モータ４５８（第１駆動部）を駆動して基板Ｗを回転させるとともに、中空モータ４６０（第２駆動部）を駆動して電極部４４６をスクロール運動させて、基板

Wと電極部446とを相対移動させる。同時に、隔壁部材496の連通孔496aから、および電極486の連通孔499から、基板Wとイオン交換体490および隔壁部材496との間に純水又は超純水等の液体を供給し、その液体を各電極部材482の長手方向端部から排出する。この時、基板Wの加工電極部への押圧力は、電圧印加時と同じ、または被加工物がイオン交換体490（接触部材）に接触する範囲で低くする。尚、加工量を厳密に測定しなくても、時間管理で所定時間電解加工を行った後、電圧オフでスクラブを行ってもよい。

ここで、通電による電解加工直後の基板Wの加工表面には、図35Bに示すように、様々な付着物や残留物が存在している。例えば、基板Wの導電体膜（銅膜6）の電解加工により溶解されて付着する加工生成物D1がある。この付着物D1は、銅とOHイオンとの反応により加工現象が生じた際に生成される物質である。また、基板Wと電極部446の相対運動により削られて電圧印加による電界効果により付着するイオン交換体490の屑D2もある。また、電解加工により酸化して絶縁体となる極薄の酸化物層、および未通電状態となって残留している未反応微量金属D3等が残留物として存在する。

これらの付着物および残留物D1～D3は、電解加工完了後にも一定時間の間だけ、基板Wとイオン交換体490および隔壁部材496との間に純水又は超純水等の液体を供給しつつ、基板Wと電極部446とを相対移動させことで、イオン交換体490および隔壁部材496上部の接触部により除去されて純水又は超純水等の液体と共に一部が外部に排出される。また、付着物および残留物D1～D3の一部は、イオン交換体490内または隔壁部材496に捕捉される。

この後に、モニタ部118は、基板保持部442の回転と電極部446のスクロール運動を停止させ、しかる後、基板保持部442を上昇させることにより、電極部446から基板Wを離間させ、アーム440を移動させてその基板Wを搬送ロボット116（図6参照）に受け渡す。基板Wを受け取った搬送ロボット116は、必要に応じて反転させた後、基板Wをロード・アンロード部110（図6参照）のカセットに戻す。

本実施形態においては、電解加工後に電圧の印加を停止するとともに、基板Wと電極部446との間に液体を供給しつつ、両者を一定時間相対運動させること

で、図 3 5 C に示すように、基板 W の表面に上記付着物および残留物 D 1 ~ D 3 が残存しなくなる。このことは、電解加工直後の基板 W と、上記電圧を印加しない状態での相対運動完了後の基板 W とを目視で比較してみても、明らかに付着物・残留物が除去され、きれいになっていることが分かる。このため、溶解した銅イオン等の析出や微粒子等の付着物や残留物により基板 W が汚染されたままになってしまうことがない。そして、被加工物表面への電解加工に伴う汚染を大幅に低減させることが可能であり、また、加工液に導電度が $500 \mu S/cm$ 以下の液体、好ましくは純水、更に好ましくは超純水を用いると、加工後の廃液の処理も容易となる。

したがって、基板 W の表面を清浄にして、基板 W の銅膜により形成した配線 6 (図 1 C 参照) 間を短絡させる要因を除去することができ、電解加工後の洗浄の負担を低減しつつ、作製した基板 W の信頼性を向上させることができる。

図 3 6 は、本発明の第 8 の実施形態における電解加工装置の要部を示す縦断面図で、図 3 7 は、図 3 6 の要部を拡大して示す要部拡大図である。図 3 6 に示すように、この電解加工装置 6 0 0 は、表面を下向きにして基板 W を吸着する基板保持部 6 0 2 と、矩形状の電極部 6 0 4 とを上下に備えている。この基板保持部 6 0 2 は、前述の図 2 9 乃至図 3 3 に示す実施形態の基板保持部 4 4 2 と同様に、上下動、左右動及び回転自在に構成されている。電極部 6 0 4 は、中空スクロールモータ 6 0 6 (駆動部) を備えており、この中空スクロールモータ 6 0 6 の駆動により、自転を行わない円運動、いわゆるスクロール運動 (並進回転運動) を行うようになっている。

電極部 6 0 4 は、紙面に対して垂直方向に直線状に延びる複数の電極部材 6 0 8 と、上方に開口する容器 6 1 0 とを備えており、複数の電極部材 6 0 8 は容器 6 1 0 内に並列に等ピッチで配置されている。更に、この容器 6 1 0 の上方に位置して、該容器 6 1 0 の内部に超純水や純水等の液体を供給する液体供給ノズル 6 1 2 が配置されている。各電極部材 6 0 8 は、装置内の電源に接続される電極 6 1 4 を備えており、この各電極 6 1 4 に電源の陰極と陽極とが交互に、つまり、電極 6 1 4 a に電源の陰極が、電極 6 1 4 b に陽極が交互に接続されている。これによって、前述と同様に、例えば、銅を加工する場合においては、陰極側に電

解加工作用が生じるので、陰極に接続した電極 6 1 4 a が加工電極となり、陽極に接続した電極 6 1 4 b が給電電極となる。

そして、この陰極に接続した加工電極 6 1 4 a にあつては、図 3 7 に詳細に示すように、この上部に、例えば不織布からなるイオン交換体 6 1 6 a が取り付けられ、この加工電極 6 1 4 a 及びイオン交換体 6 1 6 a は、液体の通過を遮断しイオンのみを通過可能に構成されたイオン交換膜からなる第 2 のイオン交換体 6 1 8 a で一体に覆われている。陽極に接続した給電電極 6 1 4 b にあつてもほぼ同様に、この上部に、例えば不織布からなるイオン交換体 6 1 6 b が取り付けられ、この加工電極 6 1 4 a 及びイオン交換体 6 1 6 b は、液体の通過を遮断しイオンのみを通過可能に構成されたイオン交換膜からなる第 2 のイオン交換体 6 1 8 b で一体に覆われている。これにより、不織布からなるイオン交換体 6 1 6 a, 6 1 6 b にあつては、電極 6 1 4 の長さ方向に沿った所定の位置に設けられた貫通孔（図示せず）を通過した超純水や液体が、この内部を自由に移動して、不織布内部の水分解触媒作用を有する活性点に容易に到達することができるが、この液体は、イオン交換膜からなるイオン交換体 6 1 8 a, 6 1 8 b で流れを遮断されて、このイオン交換体 6 1 8 a, 6 1 8 b が、下記の第 2 の隔壁を構成するようになっている。

電源の陰極に接続された加工電極 6 1 4 a の両側には、一対の液体吸引ノズル 6 2 0 が配置され、この液体吸引ノズル 6 2 0 の内部には、長さ方向に沿って延びる流体流通路 6 2 0 a が設けられている。更に、長さ方向に沿った所定の位置に、上面に開口し液体流通路 6 2 0 a に連通する液体吸引孔 6 2 0 b が設けられている。液体流通路 6 2 0 a は、図 3 6 に示すように、液体排出路 6 2 1 に連通し、液体流通路 6 2 0 a 内の流体は、液体排出路 6 2 1 から外部に排出されるようになっている。

そして、加工電極 6 1 4 a と一対の液体吸引ノズル 6 2 0 は、一対のタップバー 6 2 2 を介して一体化され、一対のインサートプレート 6 2 4 に挟持されてベース 6 2 6 に固定されている。一方、給電電極 6 1 4 b は、その表面をイオン交換体 6 1 8 b で覆った状態で、一対の保持プレート 6 2 8 で挟持されてベース 6 2 6 に固定されている。

なお、イオン交換体 616a, 616b は、例えば、アニオン交換基又はカチオン交換基を付与した不織布で構成されているが、アニオン交換基を有するアニオン交換体とカチオン交換基を有するカチオン交換体とを重ね合わせたり、イオン交換体 616a, 616b 自体にアニオン交換基とカチオン交換基の双方の交換基を付与するようにしたりしてもよく、また、素材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子、又はその他有機高分子が挙げられることは前述と同様である。また、電極部材 608 の電極 614 の素材として、電極に広く使用されている金属や金属化合物よりも、炭素、比較的不活性な貴金属、導電性酸化物又は導電性セラミックスを使用することが好ましいことは前述と同様である。

そして、各液体吸引ノズル 620 の上面には、例えば弾性を有する連続気孔多孔体からなる接触部材（隔壁）630 がその長さ方向の全長にわたって取り付けられている。この接触部材 630 の肉厚は、基板保持部 602 で保持した基板 W を、電極部材 608 のイオン交換体 618a, 618b に接触乃至近接させて、この基板 W に電解加工を施す際に、この接触部材 630 の上面が基板保持部 602 で保持された基板 W に圧接する厚さに設定されている。これによって、電解加工を行う際に、電極部 604 と基板保持部 602 との間に、接触部材（隔壁）630 で隔離された、加工電極 614a と基板 W との間に形成される流路 632（流体供給部）と、給電電極 614b と基板との間に形成される流路 634（流体供給部）が並列に形成され、しかも、加工電極 614a と基板 W との間に形成される流路 632 は、イオン交換膜で構成された第 2 の隔壁としてのイオン交換体 618a で 2 つの流路 632a, 632b に隔離され、給電電極 614b と基板 W との間に形成される流路 634 は、イオン交換膜で構成された第 2 の隔壁としてのイオン交換体 618b で 2 つの流路 634a, 634b に隔離されるようになっている。

そして、これらの流路 632, 634 に沿って流れる液体は、液体排出路 621 に接続した吸引ポンプを駆動することによって、接触部材（隔壁）630 の内部を通過した後、液体吸引孔 620b、流体流通路 620a 及び液体排出路 621 を通過して外部に排出される。なお、このように、接触部材（隔壁）630 と

して、連続気孔多孔体を使用すると、液体の流れを完全に隔離（遮断）することはできず部分的に隔離することになるが、液体の隔離は、液体を完全に隔離（遮断）する必要はなく、液体の流れをある程度妨げられればよい。

この接触部材 630 を構成する弾性を有する連続気孔多孔体としては、ポリウレタンスポンジを挙げることができるが、この接触部材 630 を、不織布、発泡ポリウレタン、PVD スポンジまたはイオン交換体で構成するようにしてもよい。

本実施形態では、容器 610 の内部は液体供給ノズル 612 から供給された超純水や純水等の液体で満たされ、一方、電極 614 に設けた貫通孔（図示せず）から加工電極 614a 及び給電電極 614b の上部に配置された不織布からなるイオン交換体 616a, 616b に超純水や純水等の液体が供給された状態で電解加工が行われる。容器 610 の外側には、この容器 610 の外周壁 610a をオーバフローした液体を排出するオーバフロー路 636 が設けられており、外周壁 610a をオーバフローした液体は、オーバフロー路 636 を介して排液タンク（図示せず）に入るようになっている。

この電解加工時に、液体排出路 621 に接続した吸引ポンプを駆動することによって、加工電極 614a と基板 W との間に形成される流路 632 と、給電電極 614b と基板 W との間に形成される流路 634 に沿って流れる液体を外部に排出するのであり、これにより、電気化学的加工である電解加工の際に、気泡（ガス）発生反応が主に生じる給電電極 614b と基板 W との間を流れる液体の流れと、加工電極 614a と基板 W との間を流れる液体の流れを少なくとも部分的に隔離し、独立して流れを制御することにより、発生する気泡を効果的に除去することができる。

このように、いわゆるマルチパー電極系において、例えばポリウレタンスポンジからなる接触部材（隔壁）630 を用いて、加工電極 614a と基板 W との間に形成される流路 632 と、給電電極 614b と基板との間に形成される流路 634 とを隔離した場合、ピットの発生量は、約 1 桁減少することが確認されている。これは、①隔壁により給電電極側の気泡の被加工物表面への到達が遮断されたこと、②隔壁により加工電極側の流路が制限（流路断面積が減少）されることで、加工電極側の超純水の流速が増加したことの 2 つが原因として考えられる。

図38は、電極部604の変形例を示すもので、この例は、接触部材（隔壁）630aとして、例えばゴム製等の弾性体で、かつ通液性がないものを使用し、更に、液体吸引ノズル620として、接触部材630aの両側に開口する2つの液体吸引孔620cを有するものを使用したものである。その他の構成は、前述の例と同様である。この例によれば、加工電極614aと基板Wとの間に形成される流路632と、給電電極614bと基板との間に形成される流路634との隔離を完全なものとすることができる。

なお、図示しないが、加工電極の両側に配置する一対の液体吸引ノズルの一方の代わりに、長手方向に沿った所定位置に液体供給孔を設けた液体供給ノズルを使用し、液体供給ノズルによる液体の供給と液体吸引ノズルによる液体の吸引とを同時に行うことで、加工電極614aと基板Wとの間に形成される流路632に沿って流れる液体と、給電電極614bと基板との間に形成される流路634に沿って流れる液体の流れをより確実に制御して、隔壁を越えて隣接する空間へ流れる液体の量を減らすようにすることができる。また、加工電極の両側に配置されるノズルの両方を液体供給ノズルとして、電極に沿った液体流れを押し出すことにより形成してもよい。この時も、容器610の内部を液体で満たし、基板を浸漬した状態で加工させるため、液体供給ノズル612から加工液を供給するのが望ましい。

また、前述の実施形態では電極にイオン交換体を装着した例を示しているが、電極の形状や、加工に用いる液体は、特に限定されない。隣り合う電極の間に、隔壁部材496や接触部材（隔壁）630を設けるようにすればよい。即ち、電極の形状は、棒状のものに限られず、被加工物に対して複数の電極が対向するようにした任意の形状が選択される。電極にイオン交換体以外の通液性スクラブ部材を取付けるようにしてもよい。また、隔壁部材や隔壁を電極面よりも高くして、被加工物と電極が直接接しないようにすることで、電極の表面を露出させることができる。電極表面にイオン交換体を装着しない場合でも、被加工物と電極の間の液体の流れを仕切る第2の隔壁はあった方が好ましい。

そして、本実施形態においても前述の第7の実施形態と同様に、基板処理（電解加工）を行い、加工物を所定量加工して、電解加工を完了と判断した後に、一

定時間の間（例えば10秒程度）、電圧の供給を遮断して、純水又は超純水等の液体を供給しつつ基板W及び電極部604を相対運動させる。そして、この後に、その基板Wを電極部604から離間させて、電解加工の工程を完全に終了する。この電源の供給を遮断した状態での相対運動により、基板Wの加工表面に残留している付着物や残留物は、前述の第7の実施形態と同様に、接触部材（隔壁）630、630aおよびイオン交換体616a、616b、618a、618bに捕捉されて除去され、一部が純水又は超純水等の液体と共に排出される。このため、本実施形態においても、この電解加工完了後の処理により、基板Wの表面に電解加工に伴う付着物や残留物などを除去することができる。なお、電解加工によって溶解した銅イオン等は、イオン交換体616a、616b、618a、618bにイオン交換反応で即座に捕捉されるとともに、未反応微量金属なども、イオン交換体616a、616b、618a、618bに捕捉され、溶解した銅イオン等の析出や微量金属により基板Wが汚染されたままになってしまうことがない。

したがって、基板Wの表面を清浄にして、銅膜により形成した配線6（図1C参照）間を短絡させる等の要因を除去することができ、電解加工後の洗浄の負担を低減しつつ、作製した基板Wの信頼性を向上させることができる。

上述したように、本発明によれば、電解加工工程において被加工物の加工表面から付着物や残留物を除去することができ、これによって、例えば、半導体基板の配線間に余分な不純物が付着したり、残留したりすることをなくすることができる。このことから、電解加工後の洗浄工程を簡略化しつつ、半導体基板の配線間の短絡等の可能性を少なくするなど被加工物の信頼性を向上させることができる。

請求の範囲

1. 被加工物に近接自在な加工電極と、
前記被加工物に給電する給電電極と、
前記被加工物を保持する保持部と、
前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加する電源と、
前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給する流体供給部と、
前記流体の電気伝導度を測定するセンサと、
前記センサにより測定された電気伝導度に基づいて加工条件を変更する制御部とを備えたことを特徴とする電解加工装置。
2. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置したことを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。
3. 前記制御部は、前記被加工物の電解加工中又は電解加工後に前記加工条件を変更することを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。
4. 前記制御部は、前記加工条件として、前記流体供給部により供給される流体の流量を変更することを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。
5. 前記センサは、前記加工電極又は前記給電電極の近傍に配置されることを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。
6. 前記センサは、前記流体供給部に配置されることを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。
7. 前記センサは、前記流体供給部により供給された流体を排出する流体排出部に配置されることを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。

8. 前記流体供給部により供給される流体は、純水、超純水、又は電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体であることを特徴とする請求項 1 記載の電解加工装置。

9. 加工電極と、

被加工物に給電する給電電極と、

前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に配置されるイオン交換体と、

前記被加工物を保持して前記イオン交換体に接触又は近接させる保持部と、

前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加する電源と、

前記イオン交換体が配置された被加工物と電極との間に流体を供給する流体供給部と、

前記流体の電気伝導度を測定するセンサと、

前記センサにより測定された電気伝導度に基づいて前記イオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去する汚染除去部とを備えたことを特徴とする電解加工装置。

10. 前記汚染除去部は、前記イオン交換体を再生する再生部であることを特徴とする請求項 9 記載の電解加工装置。

11. 前記汚染除去部は、前記被加工物の電解加工中又は電解加工後に前記汚染物を除去することを特徴とする請求項 9 記載の電解加工装置。

12. 前記センサは、前記汚染除去部に配置されることを特徴とする請求項 9 記載の電解加工装置。

13. 前記センサは、前記加工電極又は前記給電電極の近傍に配置されることを特徴とする請求項 9 記載の電解加工装置。

14. 前記センサは、前記流体供給部に配置されることを特徴とする請求項9記載の電解加工装置。

15. 前記センサは、前記流体供給部により供給された流体を排出する流体排出部に配置されることを特徴とする請求項9記載の電解加工装置。

16. 前記流体供給部により供給される流体は、純水、超純水、又は電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体であることを特徴とする請求項9記載の電解加工装置。

17. 被加工物に近接自在な加工電極と、
前記被加工物に給電する給電電極と、
前記被加工物を保持する保持部と、
前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加する電源と、
前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給する流体供給部と、
前記加工電極と前記給電電極との間の抵抗値を測定するセンサと、
前記センサにより測定された抵抗値に基づいて装置の運転を制御する制御部とを備えたことを特徴とする電解加工装置。

18. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置したことを特徴とする請求項17記載の電解加工装置。

19. 前記センサは、前記加工電極又は前記給電電極の近傍に配置されることを特徴とする請求項17記載の電解加工装置。

20. 前記センサは、前記流体供給部に配置されることを特徴とする請求項17記載の電解加工装置。

21. 前記センサは、前記流体供給部により供給された流体を排出する流体排出部に配置されることを特徴とする請求項17記載の電解加工装置。

22. 前記流体供給部により供給される流体は、純水、超純水、又は電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体であることを特徴とする請求項17記載の電解加工装置。

23. 被加工物を加工電極に接触又は近接させ、
前記加工電極と前記被加工物に給電する給電電極との間に電圧を印加し、
前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に流体を供給し、
前記流体の電気伝導度を測定し、
前記測定された電気伝導度に基づいて加工条件を変更することを特徴とする電解加工方法。

24. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置したことを特徴とする請求項23記載の電解加工方法。

25. 前記被加工物の電解加工中又は電解加工後に前記加工条件を変更することを特徴とする請求項23記載の電解加工方法。

26. 前記加工条件として、前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に供給される流体の流量を変更することを特徴とする請求項23記載の電解加工方法。

27. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に供給される流体は、純水、超純水、又は電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体であることを特徴とする請求項23記載の電解加工方法。

28. 被加工物と加工電極又は前記被加工物に給電する給電電極の少なくとも一方との間にイオン交換体を配置し、

前記被加工物を前記イオン交換体に接触又は近接させ、

前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加し、

前記イオン交換体が配置された被加工物と電極との間に流体を供給し、

前記流体の電気伝導度を測定し、

前記測定された電気伝導度に基づいて前記イオン交換体の表面又は内部の汚染物を除去することを特徴とする電解加工方法。

29. 前記被加工物の電解加工中又は電解加工後に前記汚染物を除去することを特徴とする請求項28記載の電解加工方法。

30. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に供給される流体は、純水、超純水、又は電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流体であることを特徴とする請求項28記載の電解加工方法。

31. 加工電極と、

被加工物に給電する給電電極と、

被加工物と前記加工電極との間又は被加工物と前記給電電極との間の少なくとも一方に配置されたイオン交換体と、

前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加する電源と、

被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給する液体供給部とを備えたことを特徴とする電解加工装置。

32. 前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の液体であることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

33. 前記パルス電圧の最低電位が周期的に0または負の電位となることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

34. 前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波の一部であることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

35. 前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10～97%までの範囲内にあることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

36. 被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が0.1～100 A/cm²であることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

37. 前記パルス電圧の1周期において正電位となる時間は、50 μs～7 sであることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

38. 前記液体は、溶存酸素が1 ppm以下まで脱気されていることを特徴とする請求項31記載の電解加工装置。

39. 被加工物と加工電極との間又は被加工物と給電電極との間の少なくとも一方にイオン交換体を配置し、

被加工物を前記加工電極に接近させ、

前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加し、

被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給しながら被加工物の加工を行うことを特徴とする電解加工方法。

40. 前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が500 μS/cm以下の液体であることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

41. 前記パルス電圧の最低電位が周期的に0または負の電位となることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

42. 前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波の一部であることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

43. 前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10～97%までの範囲内にあることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

44. 被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流密度が0.1～100 A/cm²であることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

45. 前記パルス電圧の1周期において正電位となる時間は、50 μs～7 sであることを特徴とする請求項39記載の電解加工方法。

46. 前記液体は、溶存酸素が1 ppm以下まで脱気されていることを特徴とする請求項39乃至45のいずれか1項に記載の電解加工方法。

47. 加工電極と被加工物に給電する給電電極を配置し、前記加工電極と前記給電電極との間に電圧を印加し、前記加工電極と被加工物との間に液体と隔壁部材を介在させ、前記被加工物を前記加工電極に接触又は近接させ、前記被加工物と前記加工電極とを相対運動させて前記被加工物の表面を電解加工し、

前記被加工物表面を所定量電解加工した後に、前記加工電極と前記給電電極との間の電圧の印加を停止し、

前記加工電極と前記被加工物とを一定時間相対運動させ、

前記被加工物を前記加工電極から離間させることを特徴とする電解加工方法。

48. 前記被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に、イオン交換体を配置したことを特徴とする請求項47記載の電解加工方法。

49. 前記加工電極と被加工物の間に介在する隔壁部材は、前記加工電極又は前記給電電極を被覆するように配置したイオン交換体、緩衝部材、または前記加工電極の近傍に配置した隔壁であることを特徴とする請求項47記載の電解加工方法。

50. 前記加工電極及び前記給電電極は、前記被加工物の表面に対面するように配設されていることを特徴とする請求項47記載の電解加工方法。

51. 被加工物を所定量加工したか否かを、加工量測定部もしくは時間管理により判定することを特徴とする請求項47記載の電解加工方法。

52. 前記電圧の印加を停止した状態での前記加工電極と前記被加工物の相対運動を1～60秒間行うことを特徴とする請求項47記載の電解加工方法。

53. 複数の電極を配置した電極部と、
前記電極に被加工物を接触乃至近接自在に保持する保持部と、
前記電極部の各電極に接続される電源と、
前記被加工物の表面に接触自在に配置された隔壁部材と、
少なくとも1つの前記電極及び前記隔壁部材と前記被加工物との間に液体を供給する液体供給部と、
前記電極部と前記被加工物とを相対移動させる駆動部とを有し、
被加工物を所定量加工した後に電圧の印加を停止し、前記少なくとも1つの電極及び前記隔壁部材と前記被加工物との間に前記液体を供給しつつ前記電極部と前記被加工物とを所定時間に渡って相対移動させることを特徴とする電解加工装置。

54. 前記電極には、イオン交換体が該電極の少なくとも1つを被覆するように配置されていることを特徴とする請求項53記載の電解加工装置。

55. 前記電極は、加工電極と給電電極とからなり、前記加工電極及び前記給電電極は、前記被加工物の表面に対面するように配設されていることを特徴とする請求項53記載の電解加工装置。

56. 前記加工電極と前記給電電極との間に、前記隔壁部材を配置したことを特徴とする請求項55記載の電解加工装置。

57. 前記隔壁部材は、イオン交換体、多孔質高分子材料、繊維状材料または研磨パッドからなることを特徴とする請求項53記載の電解加工装置。

58. 被加工物を所定量加工したか否かを、加工量測定部もしくは時間管理により判定することを特徴とする請求項53記載の電解加工装置。

59. 加工電極と、

給電電極と、

前記加工電極に接触乃至近接自在に被加工物を保持する保持部と、

前記加工電極及び給電電極に接続される電源と、

少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物の間に配置され、被加工物と接触可能な接触部材と、

少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物の間に液体を供給する液体供給部と、

少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物とを相対移動させる駆動部とを有し、

被加工物を所定量加工した後、前記加工電極及び前記給電電極への電圧の印加を停止し、少なくとも1つの前記加工電極及び前記給電電極と被加工物とを所定時間に渡って相対移動させることを特徴とする電解加工装置。

60. 前記接触部材は、イオン交換体または弾性を有する緩衝部材であることを特徴とする請求項59記載の電解加工装置。

6 1. 前記加工電極と前記給電電極は、同一方向に配置されていることを特徴とする請求項 5 9 記載の電解加工装置。

6 2. 被加工物を所定量加工したか否かを、加工量測定部もしくは時間管理により判定することを特徴とする請求項 5 9 記載の電解加工装置。

FIG. 1A

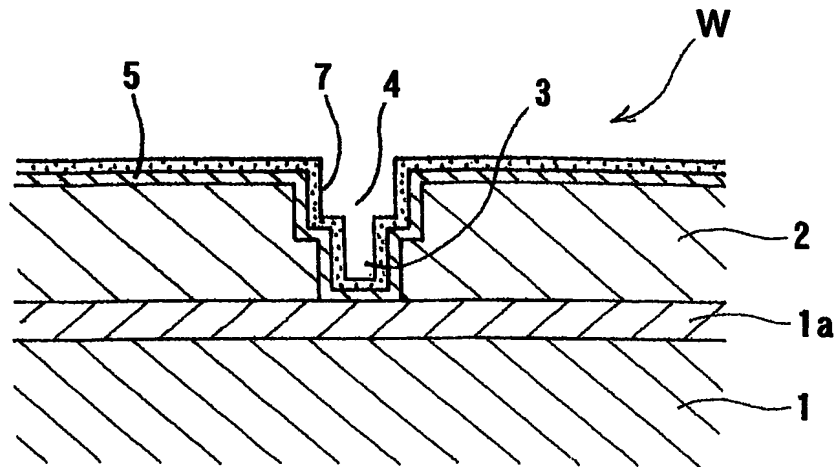


FIG. 1B

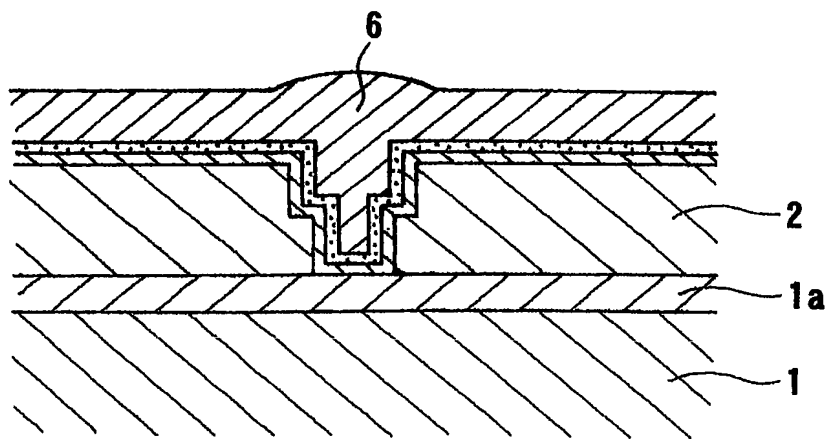
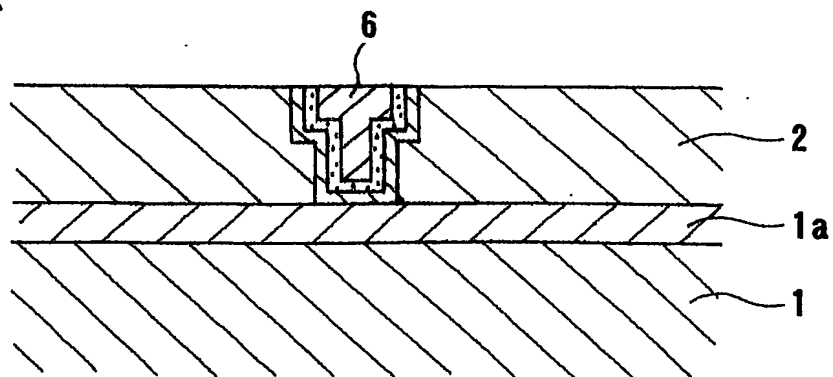


FIG. 1C



2/34

FIG. 2

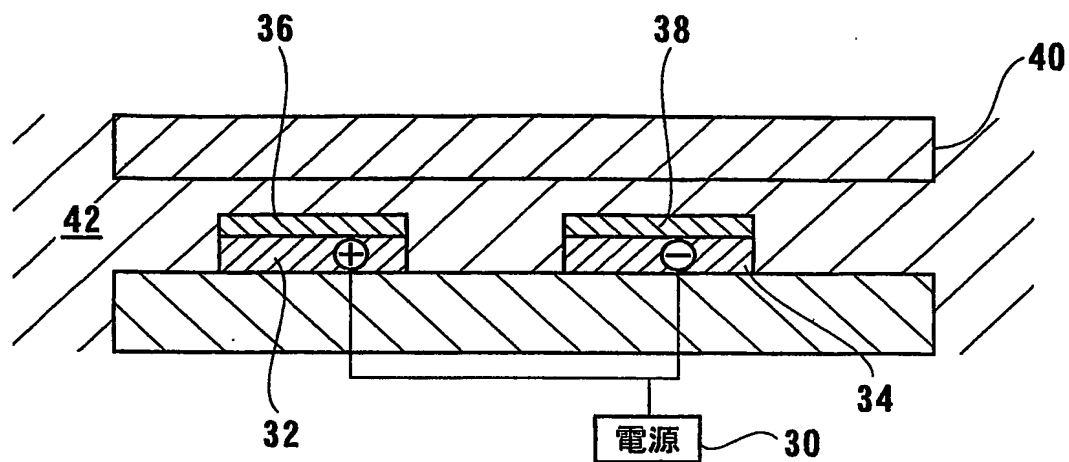
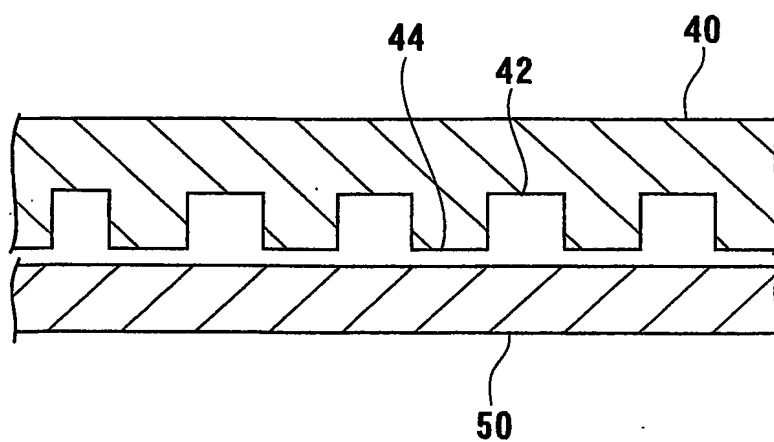


FIG. 3



3/34

FIG. 4

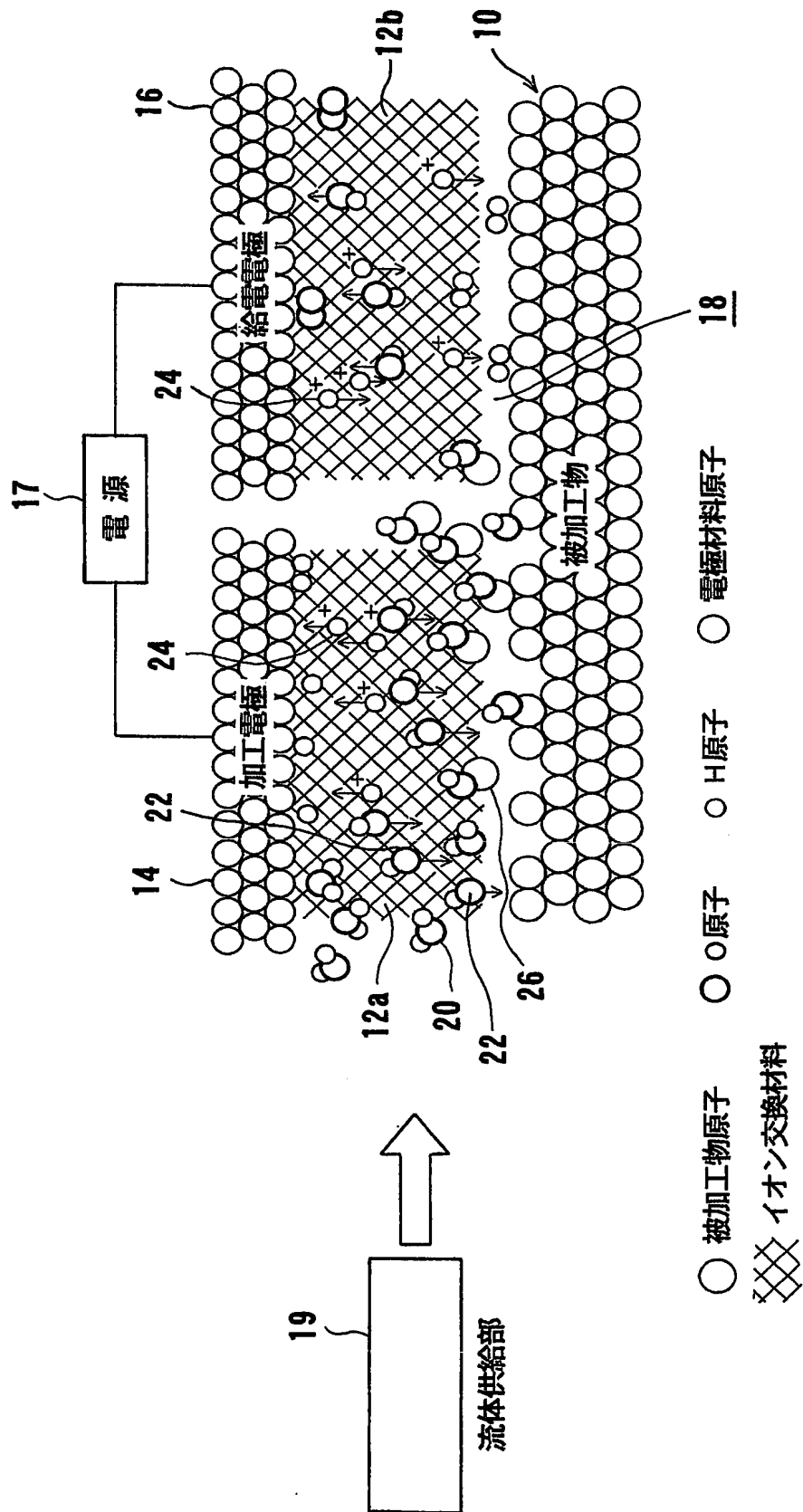
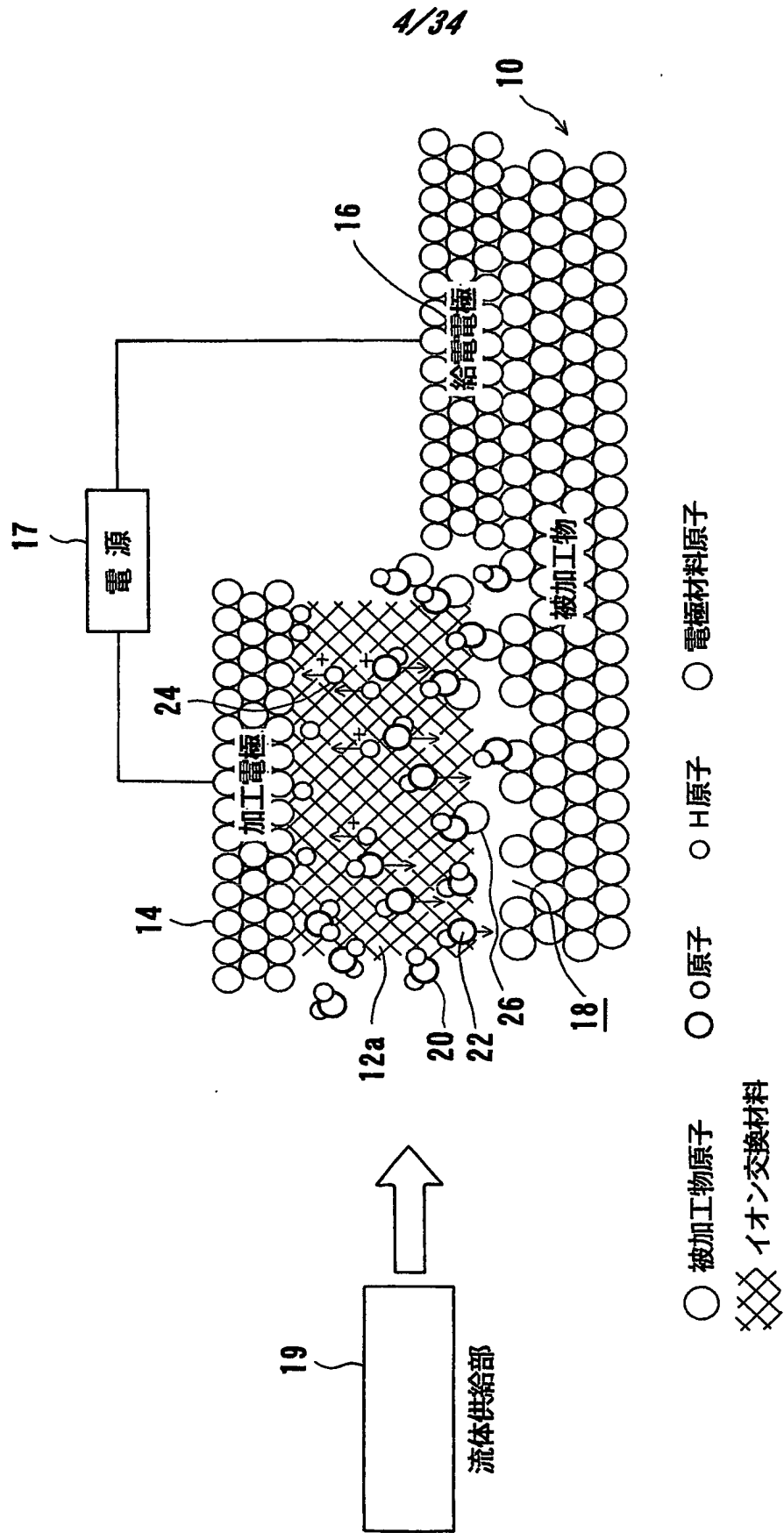


FIG. 5



5/34

FIG. 6

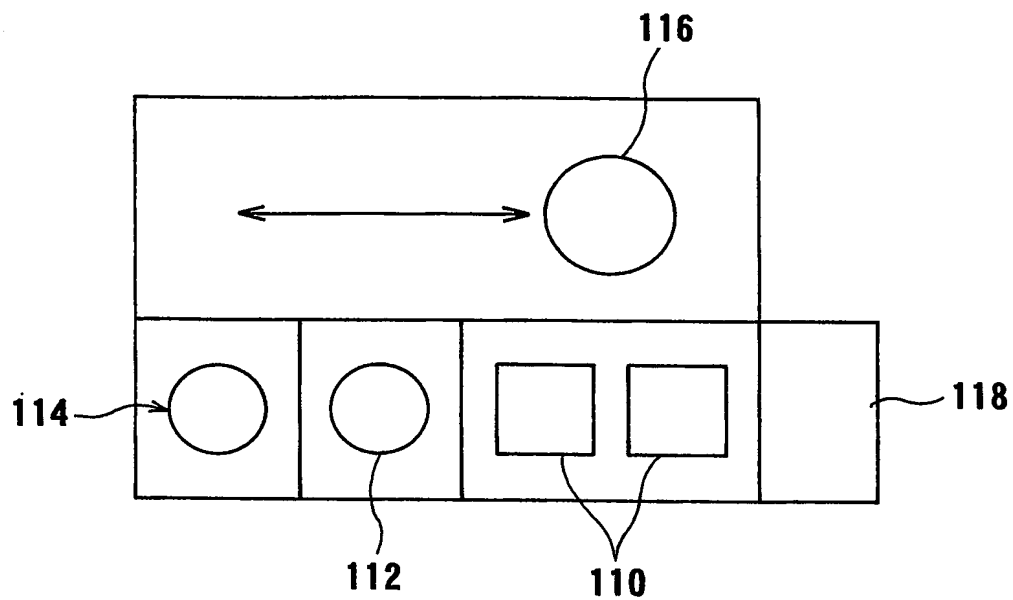
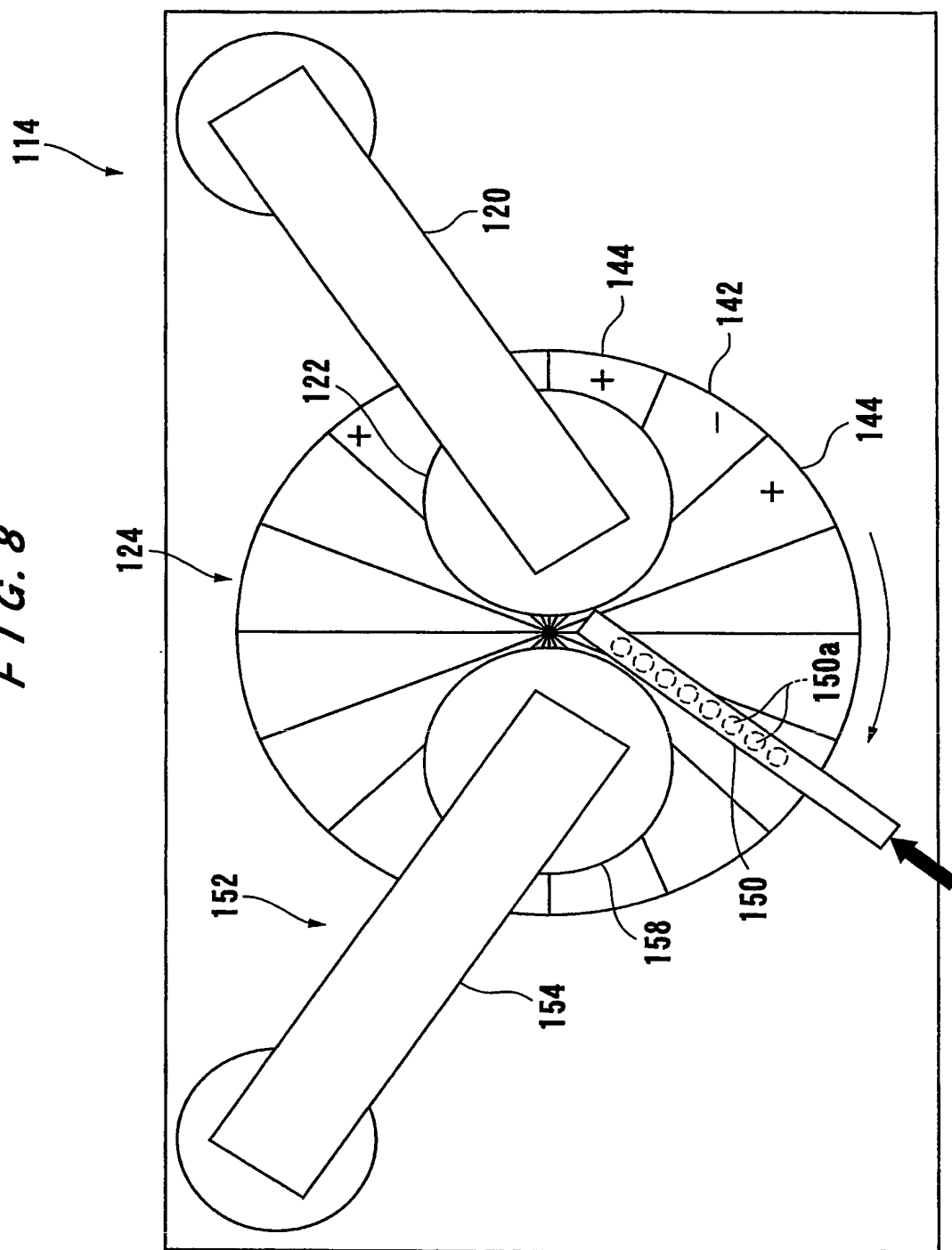
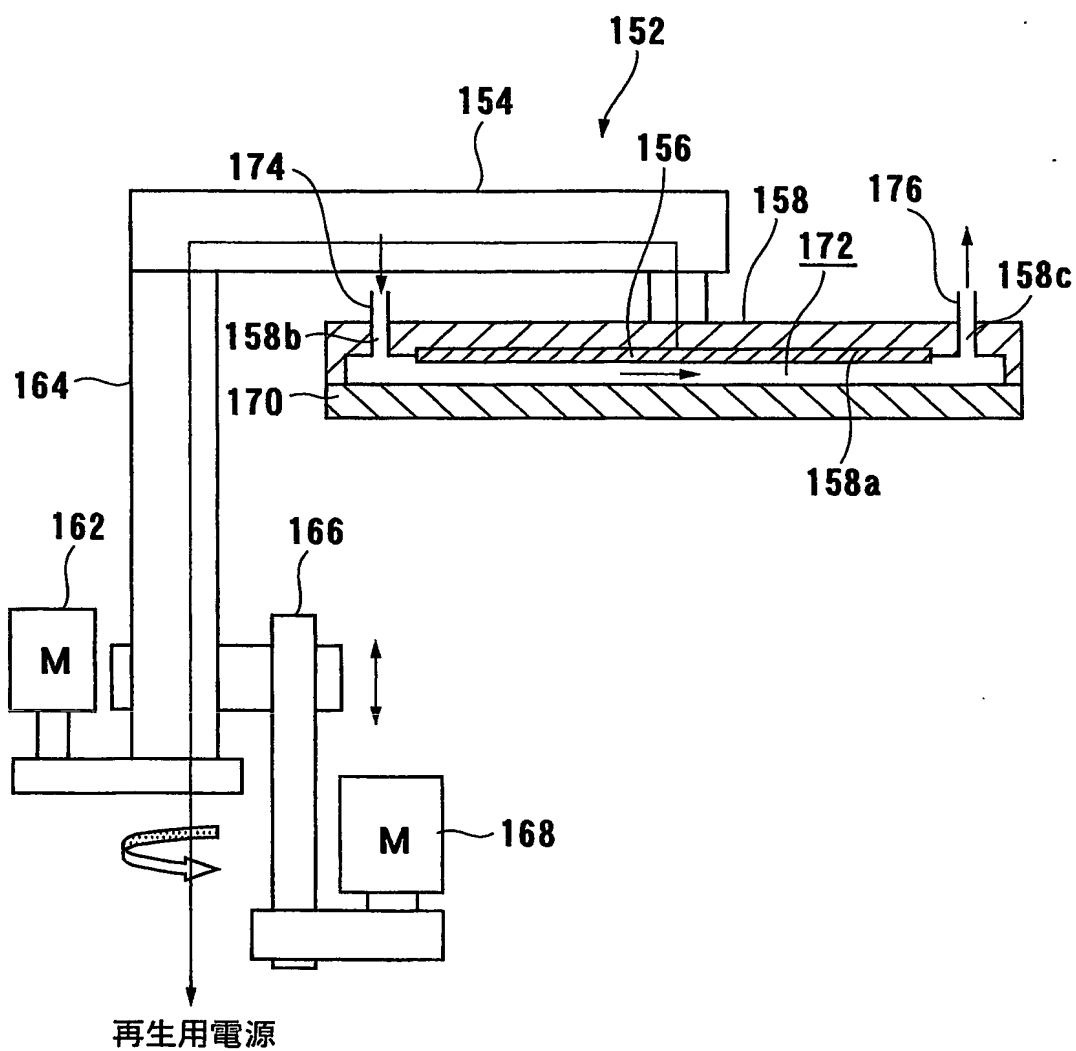


FIG. 8



8/34

FIG. 9



9/34

FIG. 10

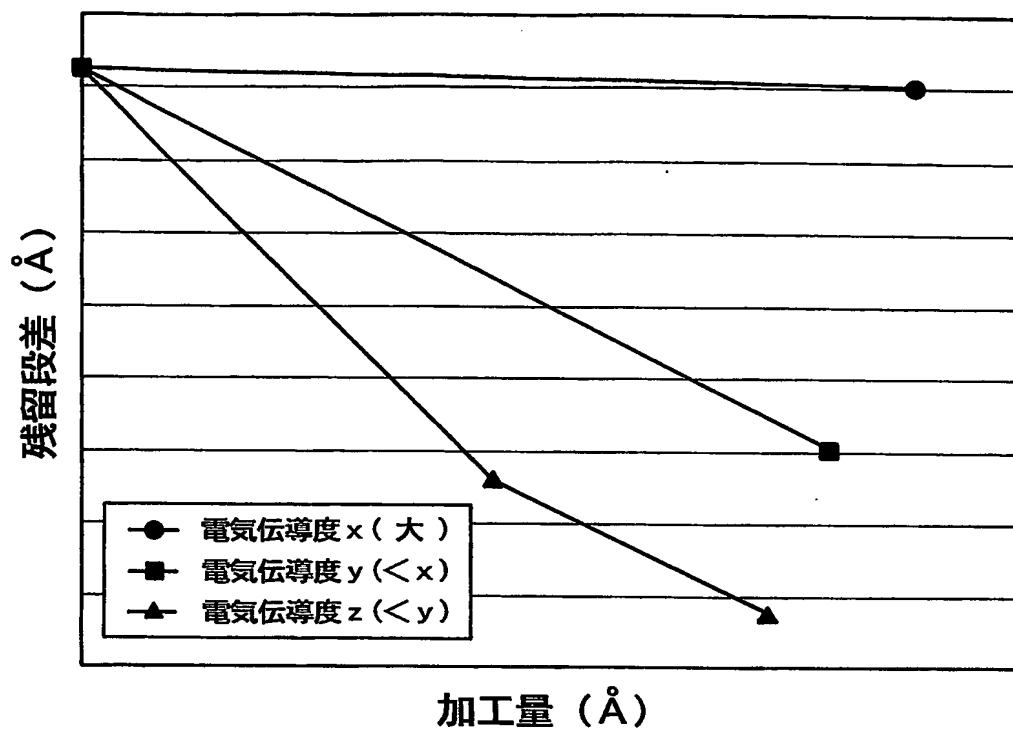
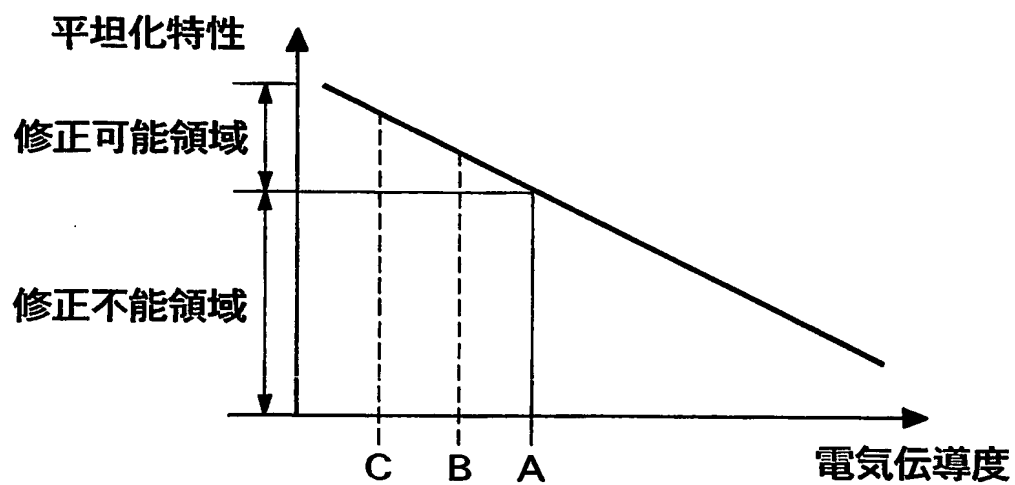
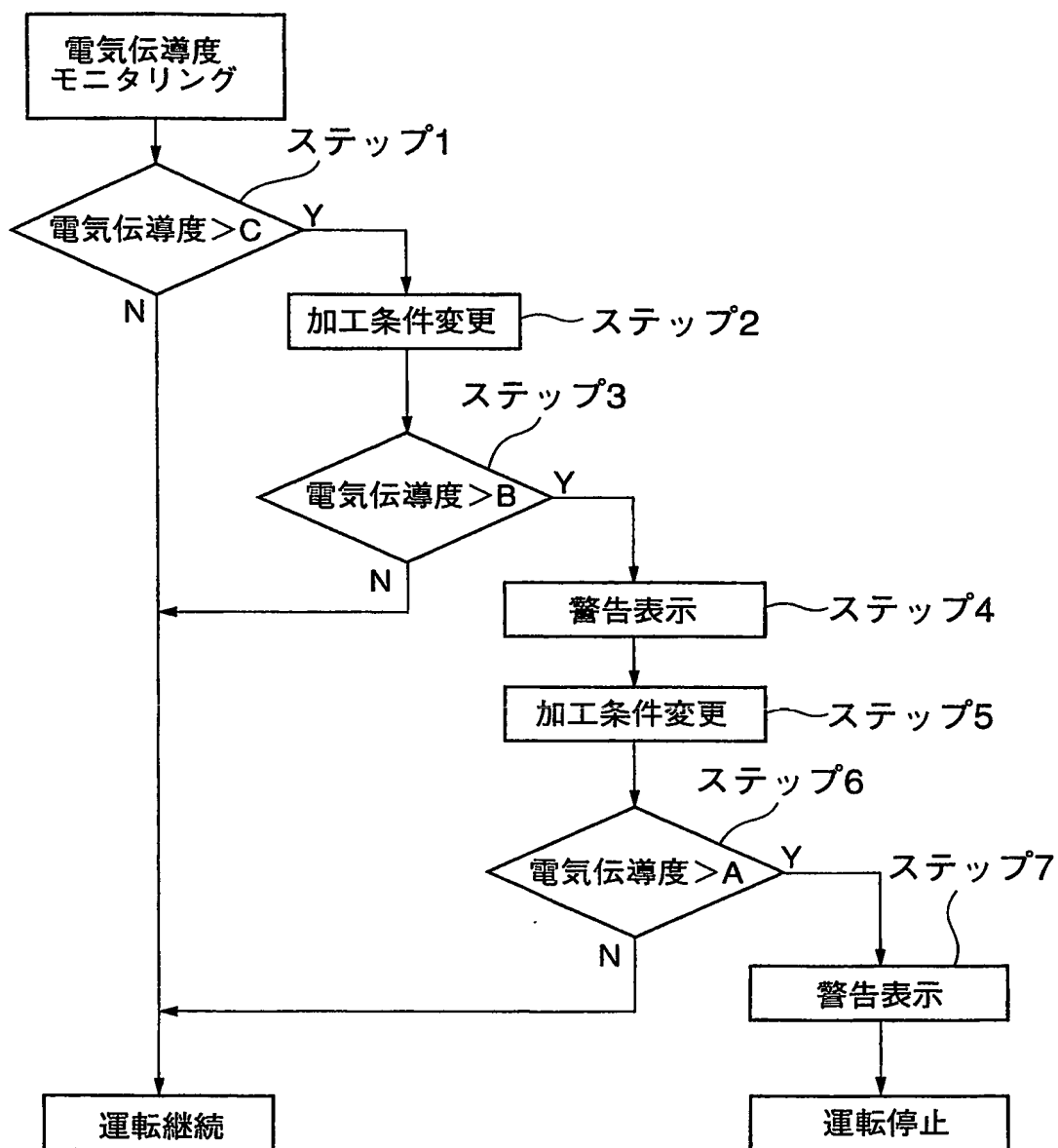


FIG. 11



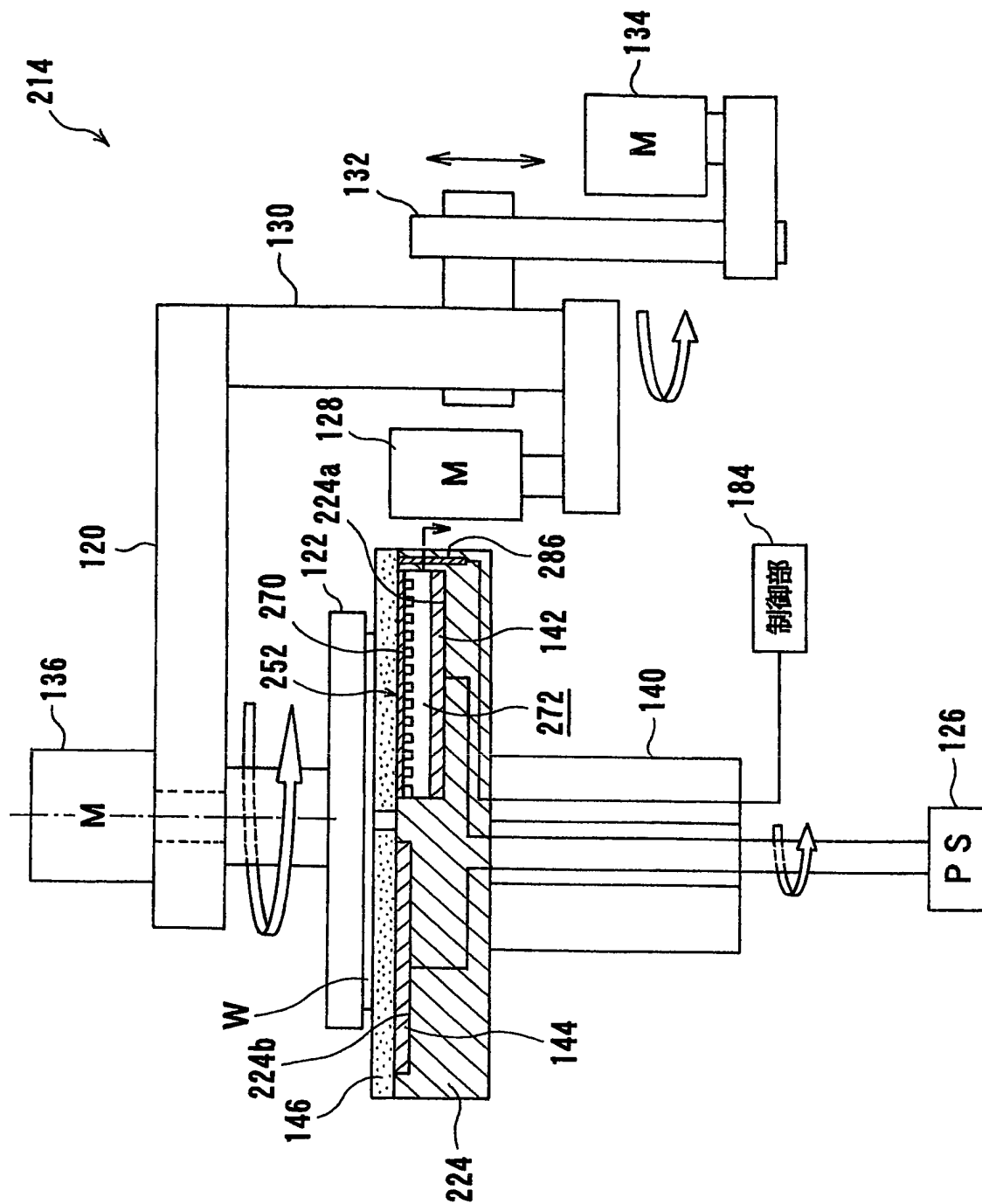
10/34

FIG. 12



11/34

FIG. 13



13/34

FIG. 15

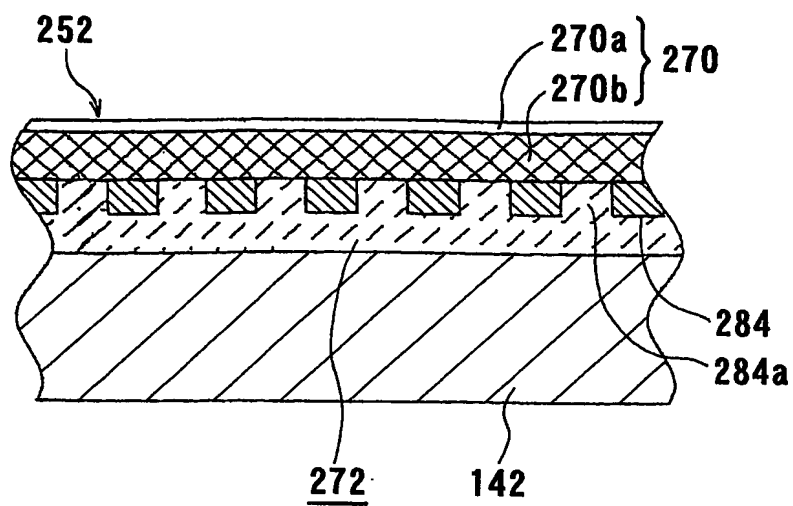
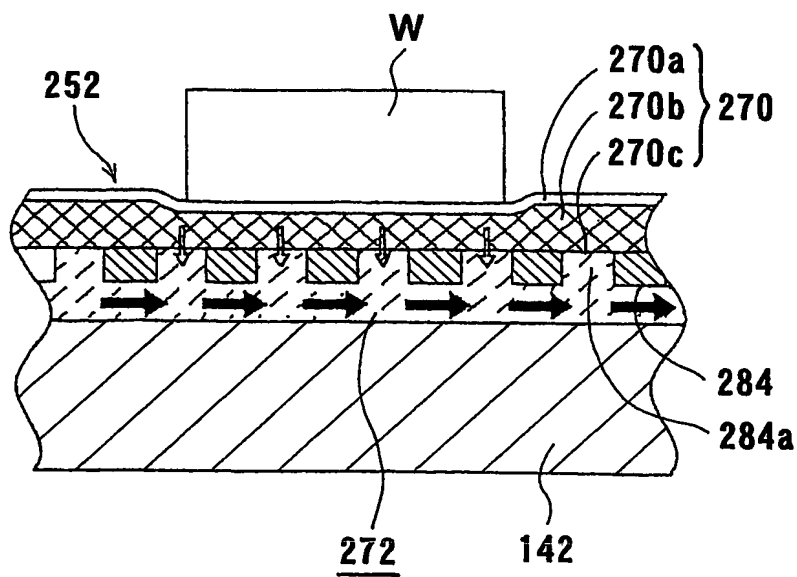
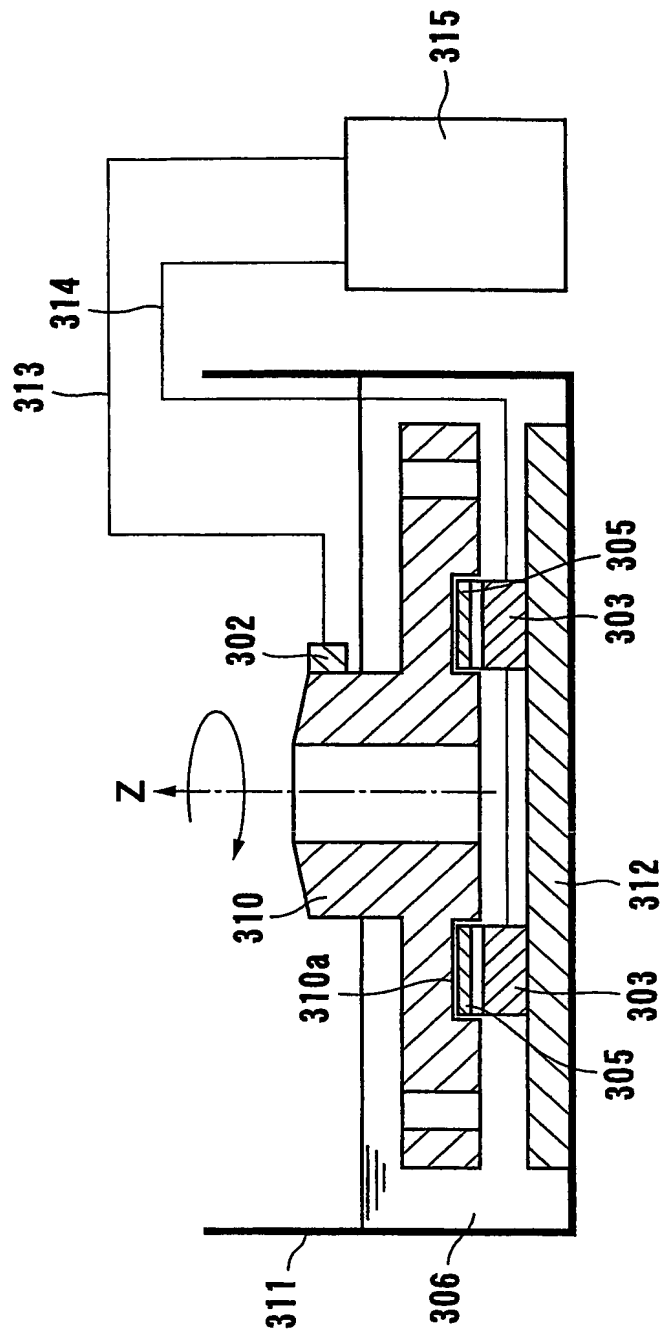


FIG. 16



14/34

FIG. 17



15/34

FIG. 18A

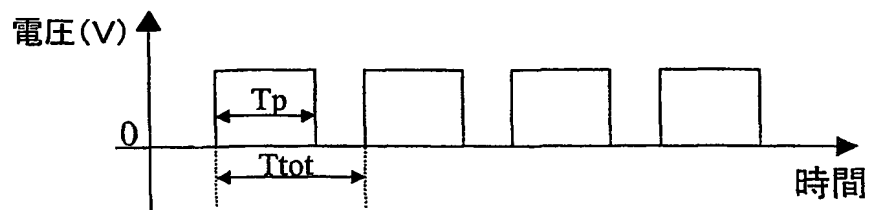


FIG. 18B

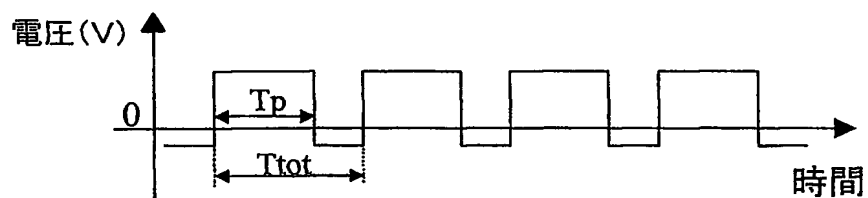


FIG. 18C

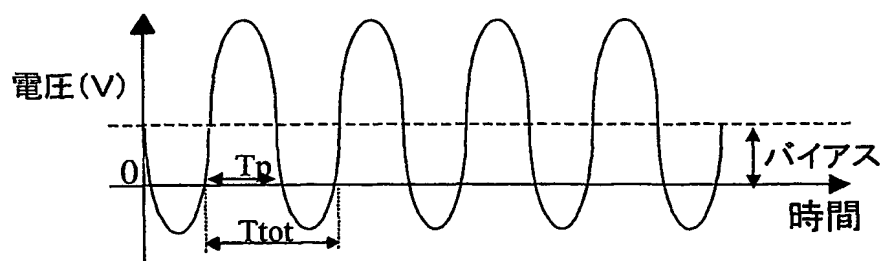


FIG. 18D

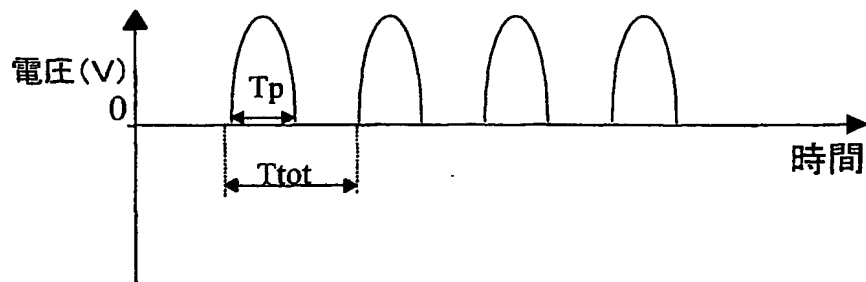
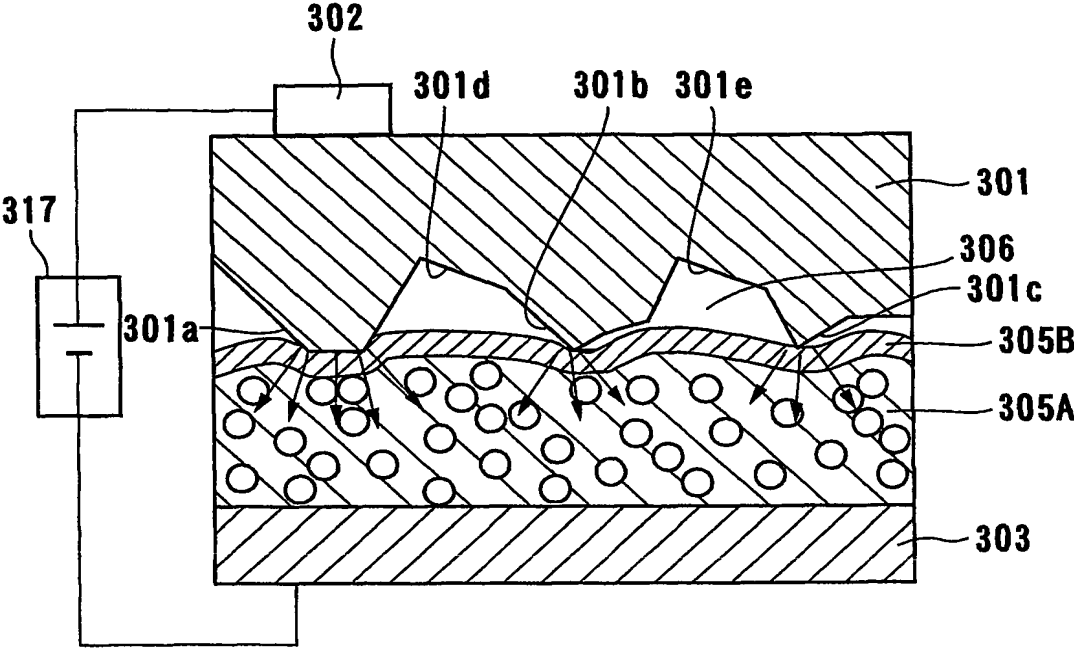
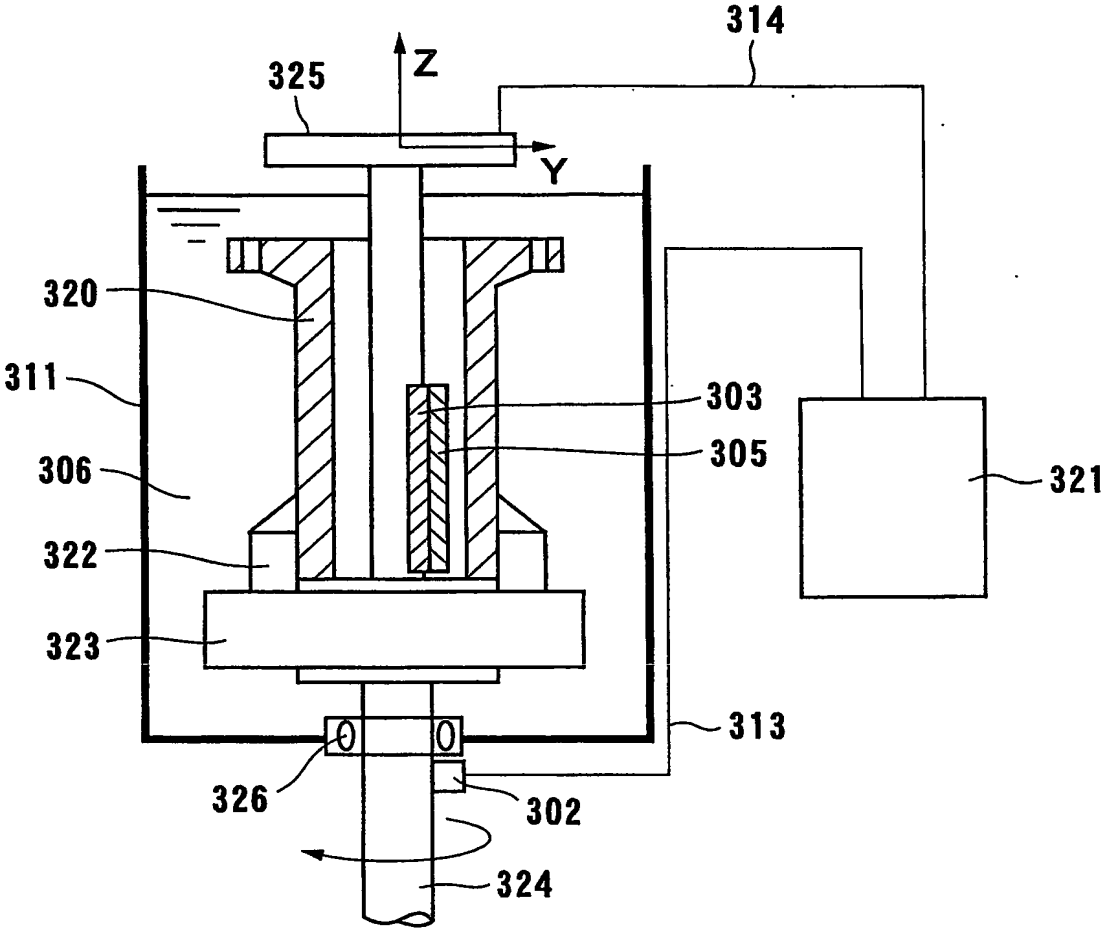


FIG. 19



17/34

FIG. 20



18/34

FIG. 21

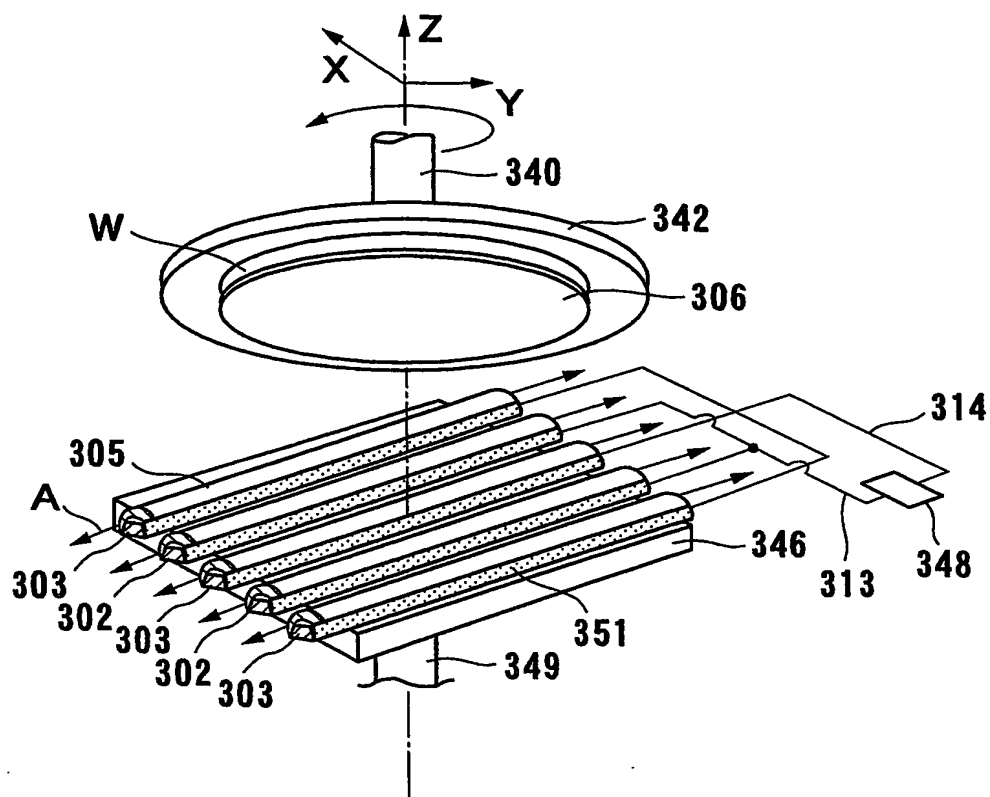
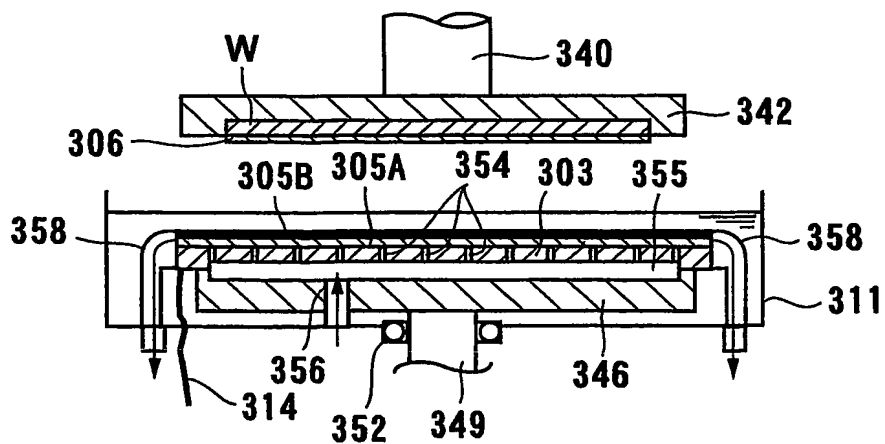
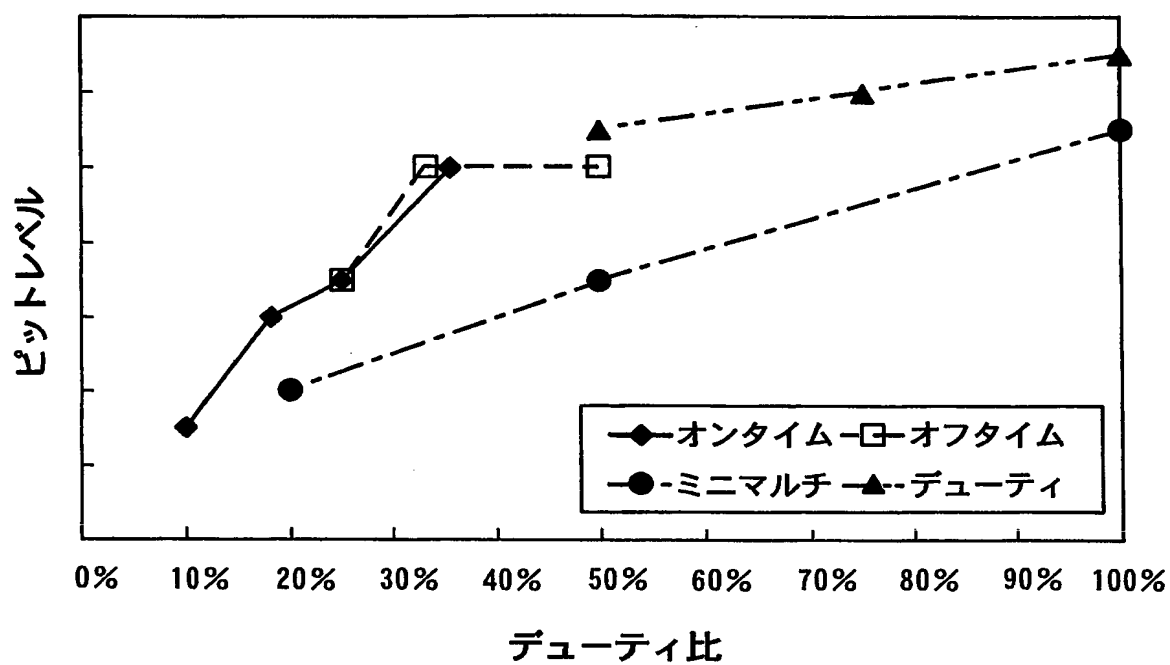


FIG. 22



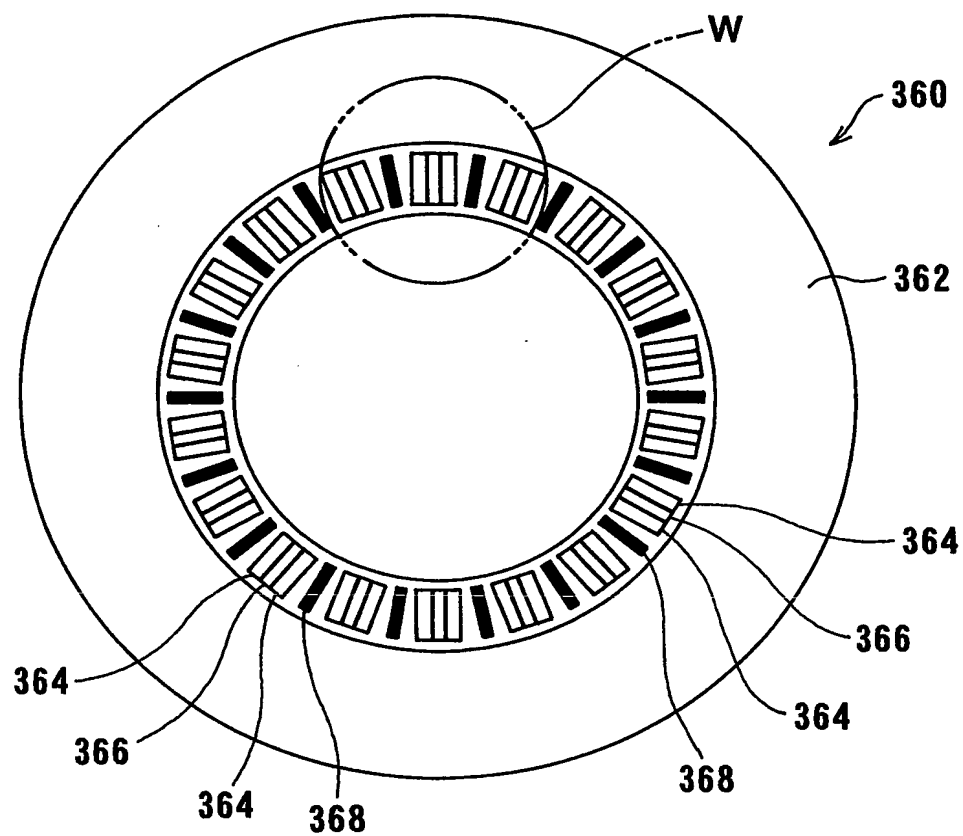
19/34

FIG. 23



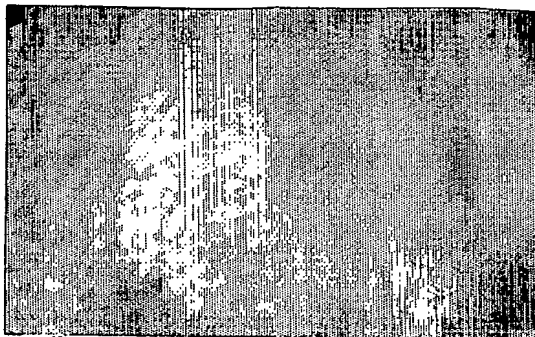
20/34

FIG. 24



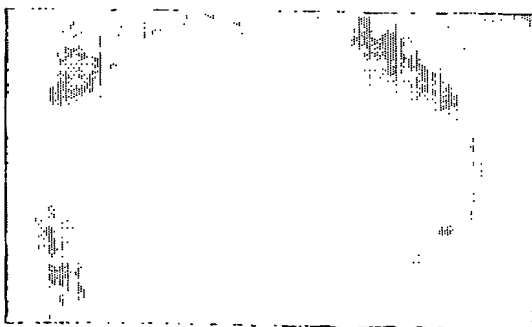
21/34

FIG. 25A



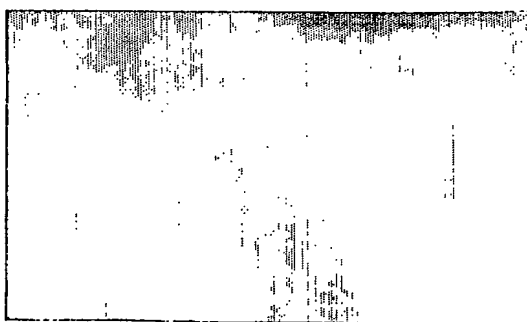
$10\ \mu\text{m}$

FIG. 25B



$10\ \mu\text{m}$

FIG. 25C



$10\ \mu\text{m}$

FIG. 25D



$10\ \mu\text{m}$

22/34

FIG. 26A

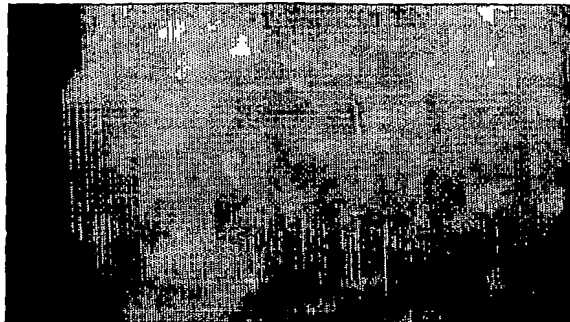


FIG. 26B

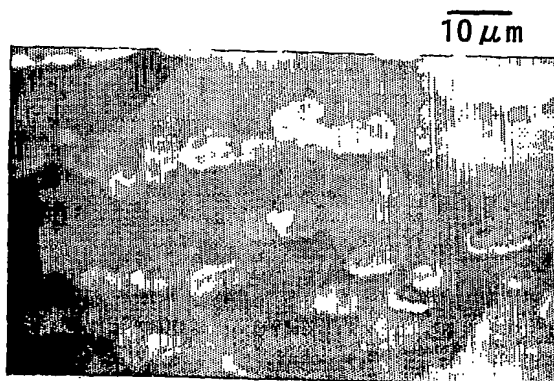


FIG. 26C

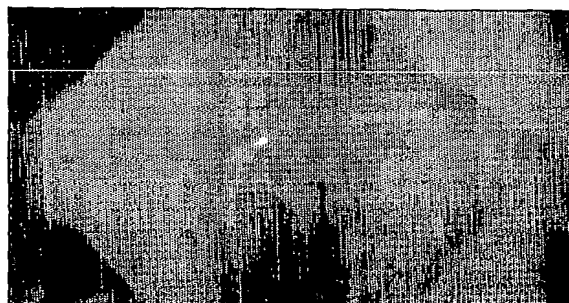
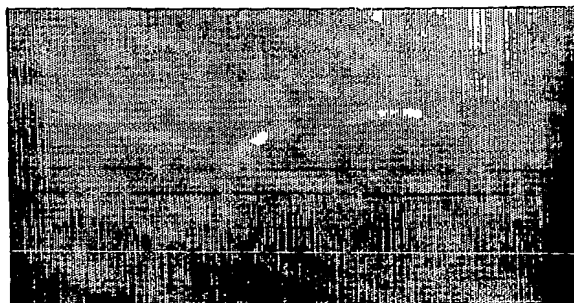


FIG. 26D



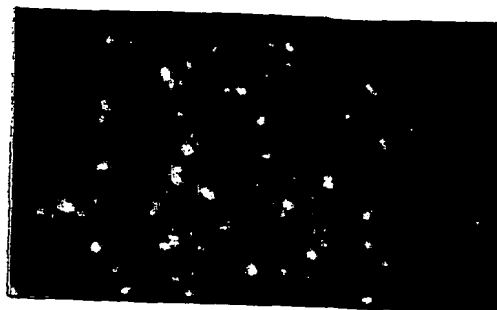
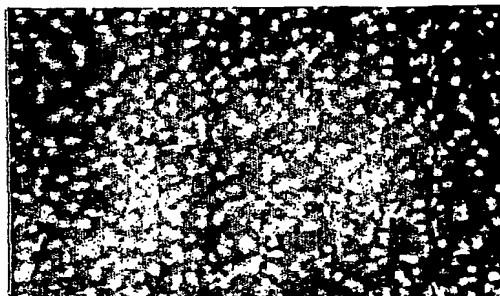
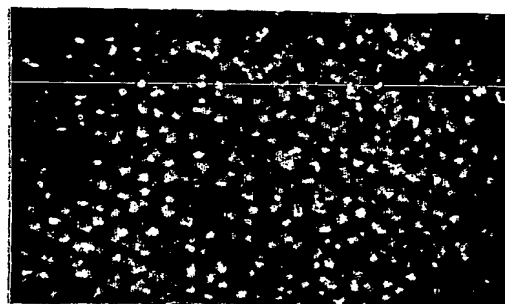
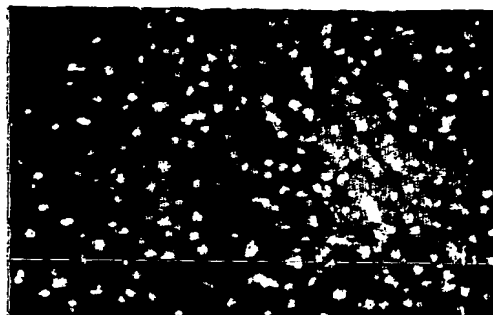
23/34

FIG. 27



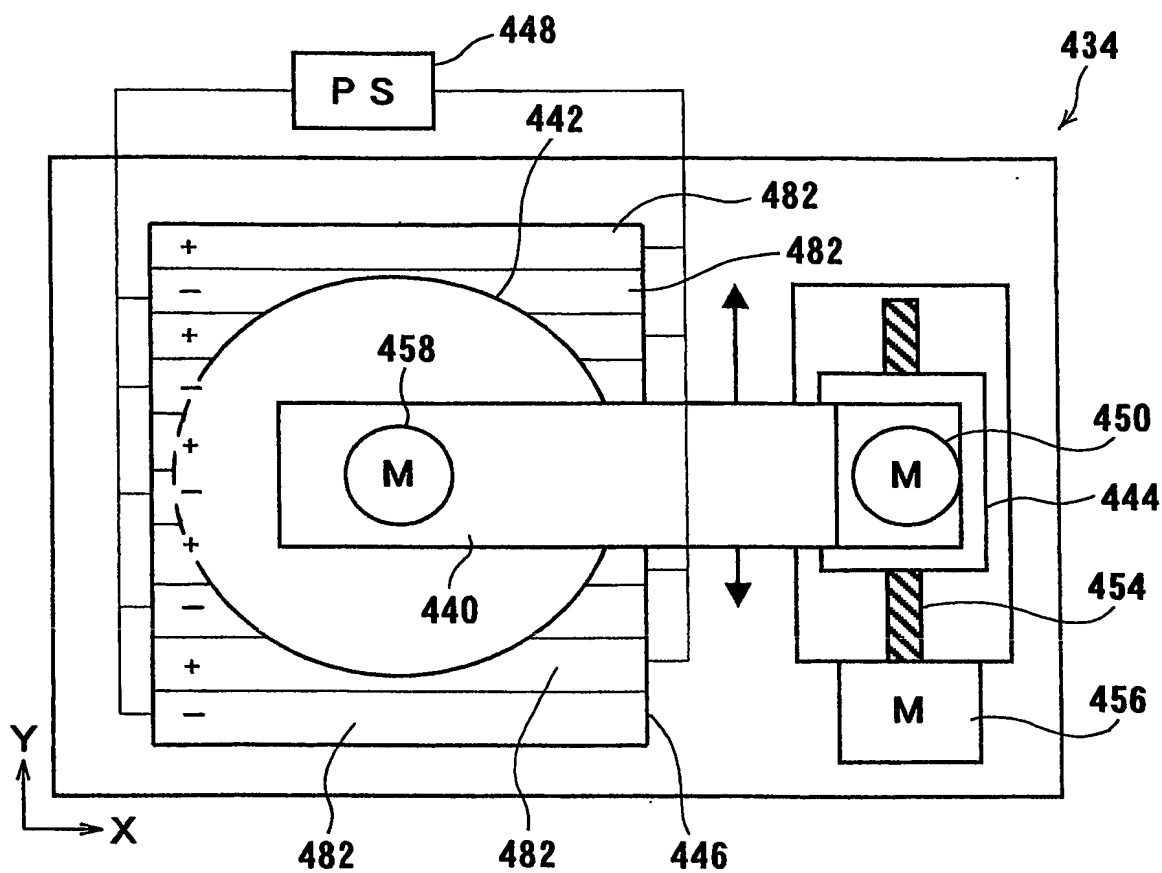
$10\mu\text{m}$

24/34

FIG. 28A $10\ \mu\text{m}$ *FIG. 28B* $10\ \mu\text{m}$ *FIG. 28C* $10\ \mu\text{m}$ *FIG. 28D* $10\ \mu\text{m}$

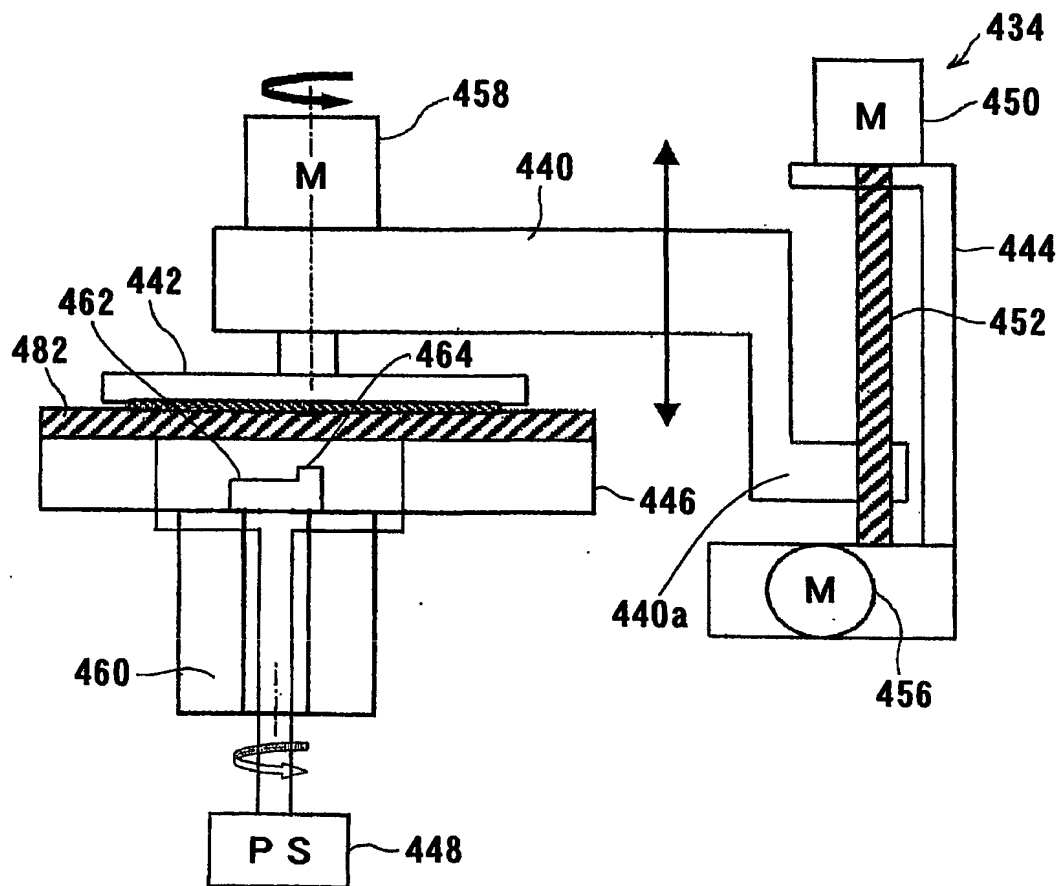
25/34

FIG. 29



26/34

FIG. 30



27/34

FIG. 31A

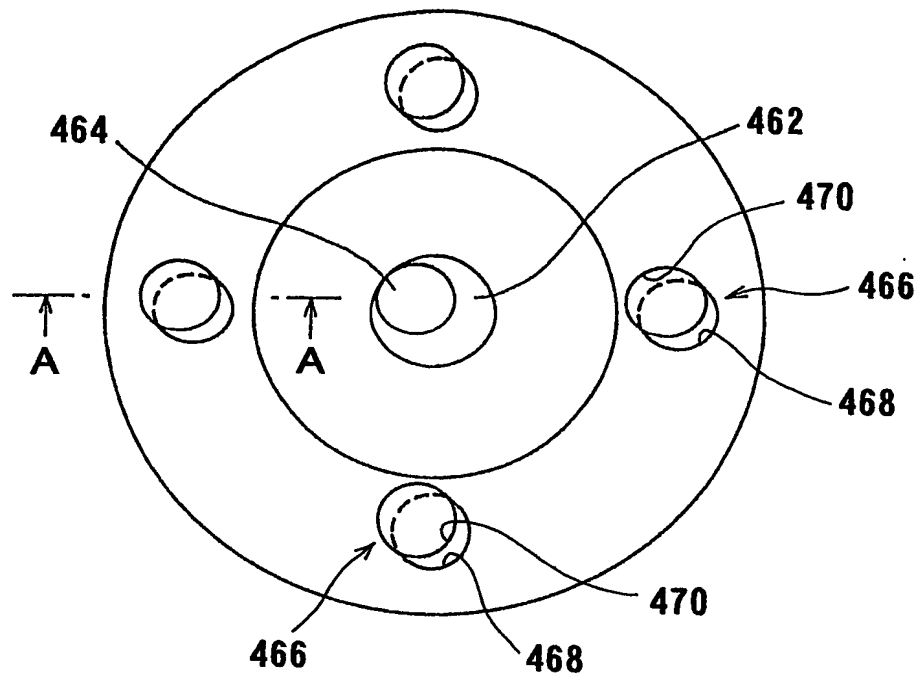
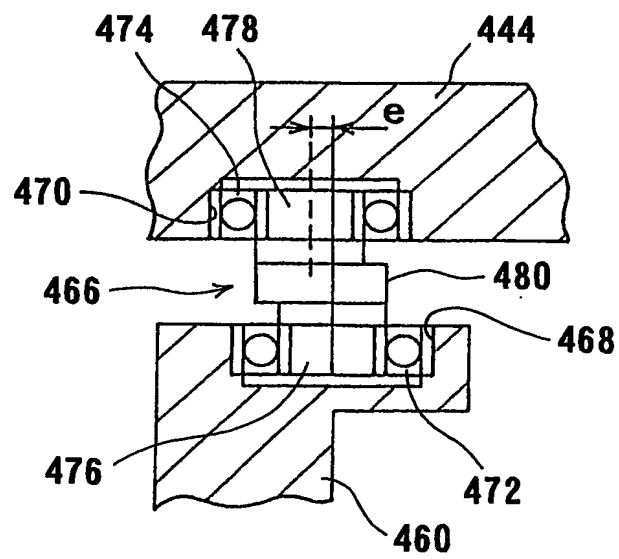


FIG. 31B



28/34

FIG. 32

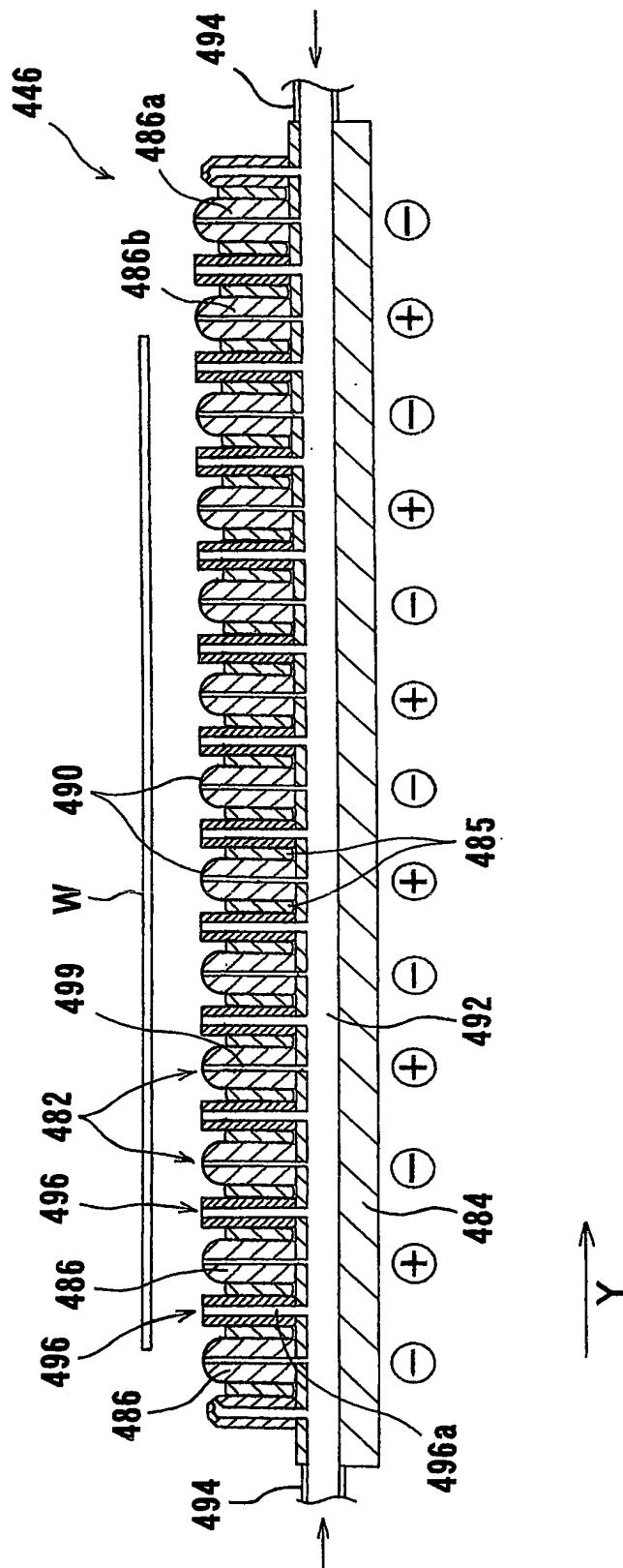


FIG. 33A

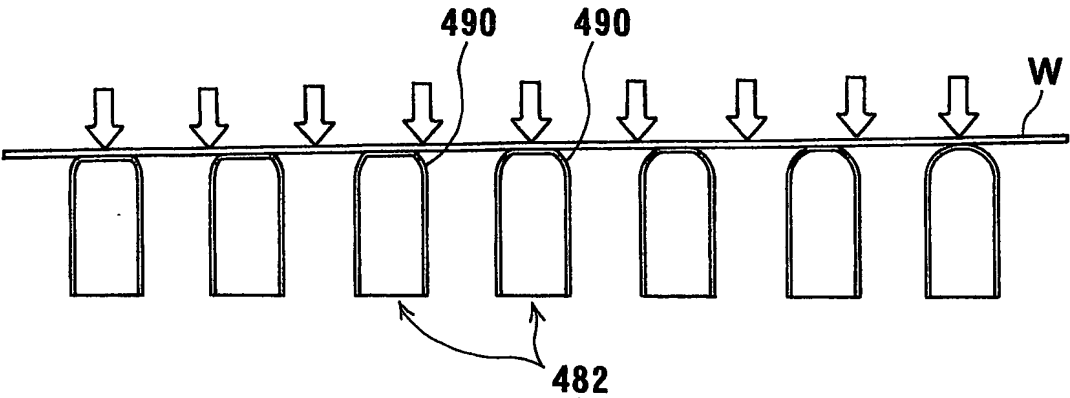
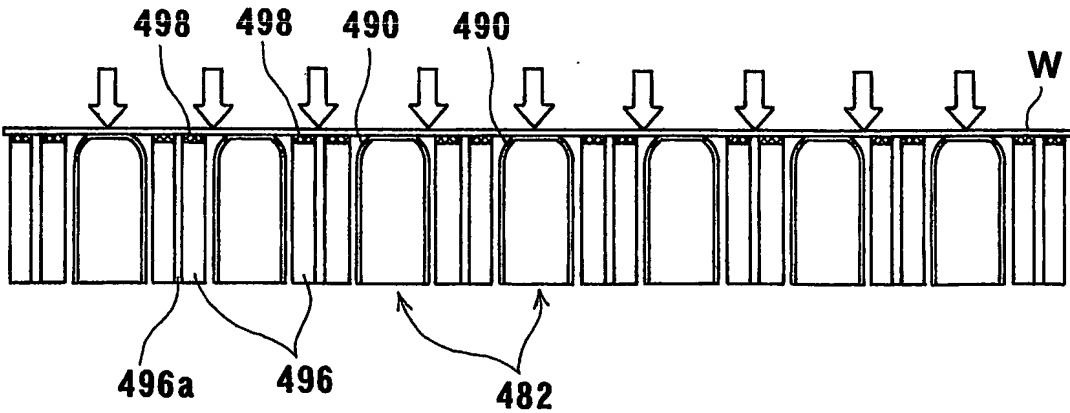


FIG. 33B



30/34

FIG. 34A

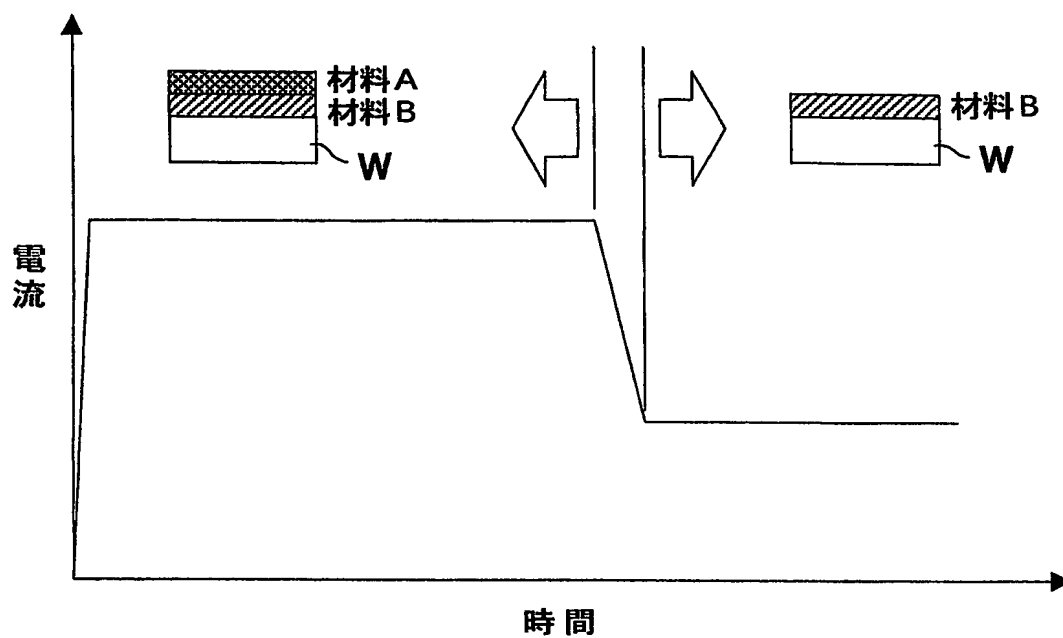
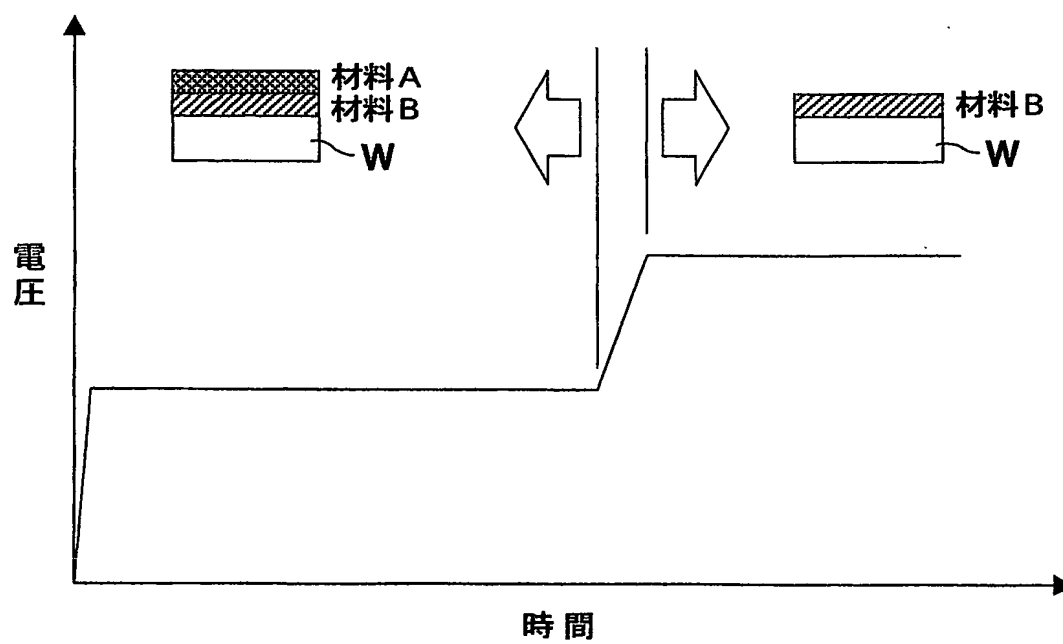


FIG. 34B



31/34

FIG. 35A

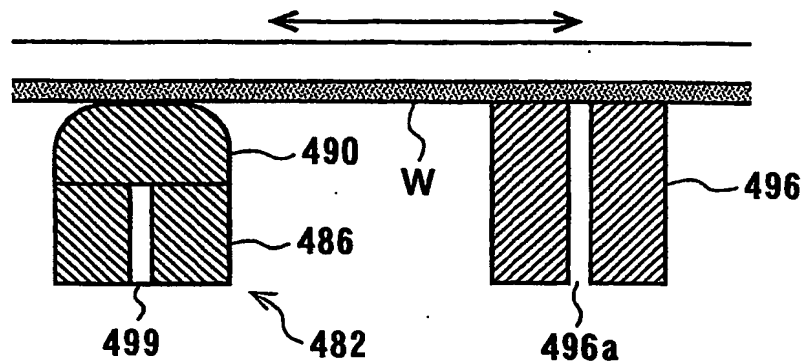


FIG. 35B

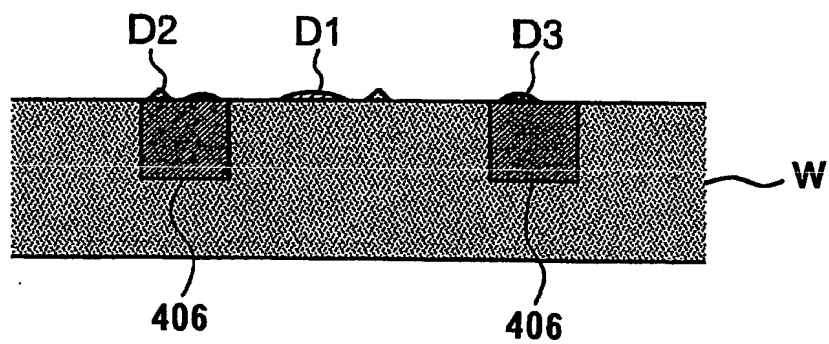
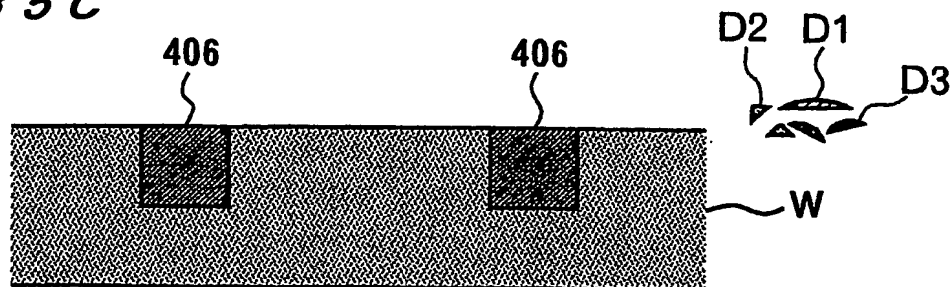
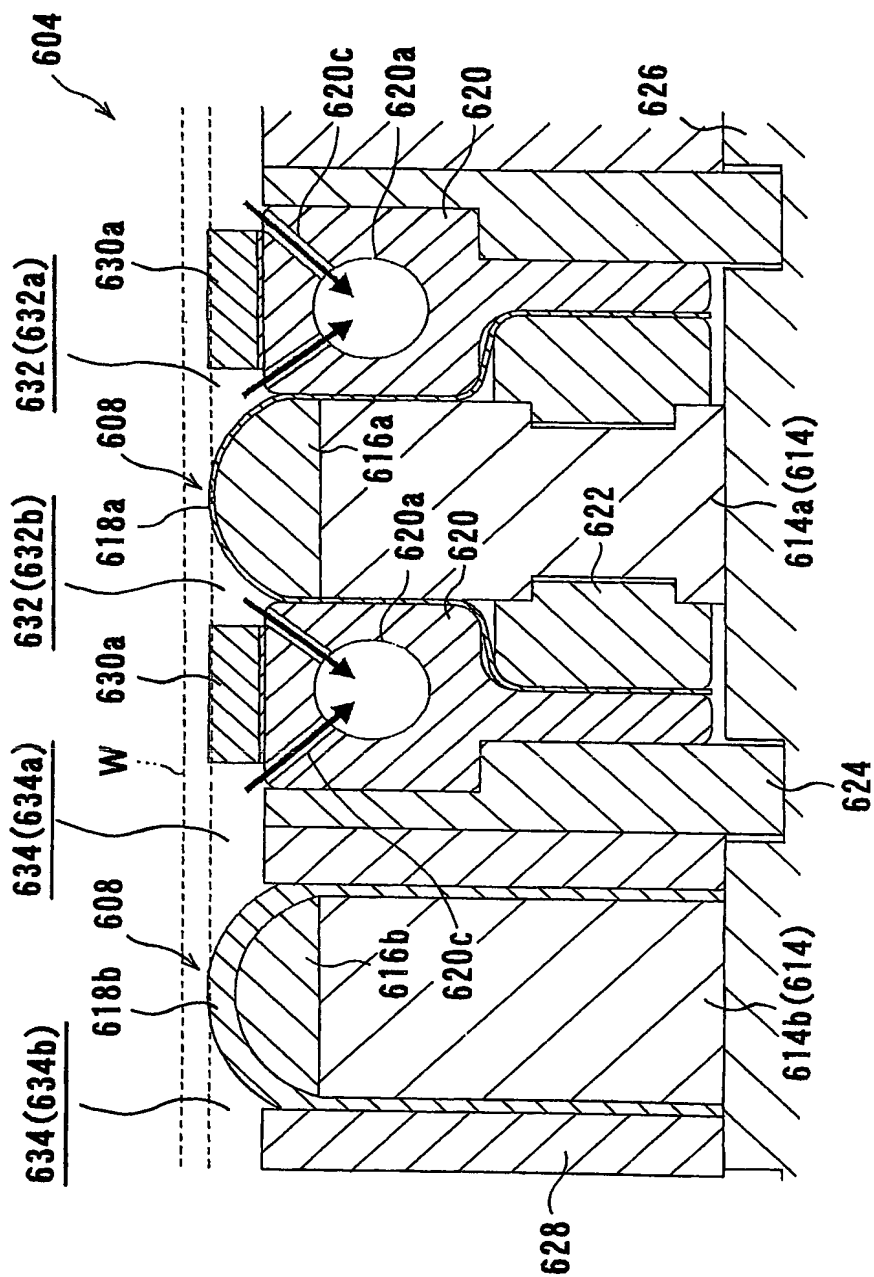


FIG. 35C



34/34

FIG. 38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B23H3/02, B23H5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B23H3/02, B23H5/08, C25F3/00, C25F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-52235 A (Yuzo MORI, Ebara Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-4, 8, 17-18, 22-27, 31-46
Y	US 4366360 A (INOUE-JAPAX RESEARCH INC.), 28 December, 1982 (28.12.82), Full text; Figs. 1 to 10 & JP 56-152525 A Full text; Figs. 1 to 10	1-4, 8, 17-18, 22-27
Y	JP 64-27815 A (Toyota Motor Corp.), 30 January, 1989 (30.01.89), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	31-35, 37, 39-43, 45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4800006 A (SHIZUOKA SEIKI CO.), 24 January, 1989 (24.01.89), Full text; Figs. 1 to 5 & JP 63-196321 A Full text; Figs. 1 to 5	36, 44
Y	JP 2000-167714 A (Japan Science and Technology Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Column 9, lines 38 to 41; Fig. 13 (Family: none)	38, 46
A	US 4584450 A (INOUE-JAPAX RESEARCH INC.), 22 April, 1986 (22.04.86), Full text; Figs. 1 to 2 & JP 54-75698 A Full text; Figs. 1 to 2	1-30
A	JP 6-722 A (Hitachi Zosen Corp.), 11 January, 1994 (11.01.94), Full text; Fig. 1 (Family: none)	47-62
A	JP 4-289182 A (Nippon Sanso Corp.), 14 October, 1992 (14.10.92), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	47-62
A	JP 63-196322 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 August, 1988 (15.08.88), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	47-62

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B23H3/02 B23H5/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B23H3/02 B23H5/08 C25F3/00 C25F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-52235 A (森勇蔵, 株式会社荏原製作所) 2000. 02. 22, 全文, 図1-5 (ファミリーなし)	1-4, 8, 17-18, 22-27, 31-46
Y	US 4366360 A (INOUE-JAPAX RESEA RCH INC.) 1982. 12. 28, 全文, 第1-10図 & JP 56-152525 A, 全文, 第1-10図	1-4, 8, 17-18, 22-27
Y	JP 64-27815 A (トヨタ自動車株式会社) 1989. 01. 30, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	31-35, 37, 39- 43, 45

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金澤 俊郎

3P

3117

電話番号 03-3581-1101 内線 3362

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4800006 A (SHIZUOKA SEIKI C O.) 1989. 01. 24, 全文, 第1-5図 & JP 63 -196321 A, 全文, 第1-5図	36, 44
Y	JP 2000-167714 A (科学技術振興事業団) 200 0. 06. 20, 第9欄第38-41行, 図13 (ファミリーな し)	38, 46
A	US 4584450 A (INOUE-JAPAX RESEA RCH INC.) 1986. 04. 22, 全文, 第1-2図 & JP 54-75698 A, 全文, 第1-2図	1-30
A	JP 6-722 A (日立造船株式会社) 1994. 01. 1 1, 全文, 図1 (ファミリーなし)	47-62
A	JP 4-289182 A (日本酸素株式会社) 1992. 1 0. 14, 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	47-62
A	JP 63-196322 A (株式会社神戸製鋼所) 1988. 08. 15, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	47-62